ON THE CATALYTIC ACTION OF JAPANESE ACID EARTH. V. THE ACTION ON METHYLCYCLOHEXANOLS AND MENTHOL.*

By Harushige INOUE.

Received July 5th, 1934. Published September 28th, 1934.

Cyclohexanol is easily dehydrated to cyclohexene by the contact action of alumina, silica, or other dehydrating agents, at about 300°.[1] The conversion of cyclohexane derivatives into cyclopentane series, however, has been effected only by the action of the strong mineral acids such as hydriodic acid as Markonikoff[2] first observed, or only at higher temperatures as Ipatiew[3] reported. The present author[4] previously observed that when Japanese acid earth is used as a contact material, cyclohexanol is chiefly converted into methylcyclopentane at 350°, while at 250° it is mainly changed into cyclohexene. A similar isomerisation was also ascertained in the case of 1-methylcyclohexanol-(2).

The present experiment was undertaken to examine the relation between the position of the methyl group in methylcyclohexanols and the yield of each reaction product and further to study the catalytic action of the earth on menthol. The methylcyclohexanols used in the experiment were prepared by the hydrogenation of pure cresols. Their physical constants are shown in Table 1.

Table 1.

	B.p.	d_0^0	n_D^{20}
1-Methylcyclohexanol-(2)	167—170°	0.9473	1.45998
1-Methylcyclohexanol-(3)	173—176°	0.9300	1.45345
1-Methylcyclohexanol-(4)	172—174°	0.9320	1.46016

I. 1-Methylcyclohexanol-(3). By passing 70 g. of 1-methylcyclohexanol-(3) on the earth heated at 250°, 42.6 g. of oil (d_0^{20}, 0.8183) and 8.9 g.

* An epitomized translation of the paper published in Vol. 29 of the *Reports of the Tokyo Imperial Industrial Research Laboratory*.

(1) Ipatiew, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **38** (1906), 96; Sendrens, *Compt. rend.*, **144** (1907), 1110; Brunnel, *Bull. Soc. Chim.*, [3], **33** (1905), 270.

(2) *Ber.*, **30** (1897), 1226; *Ann.*, **307** (1899), 340.

(3) *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **43** (1911), 1431.

(4) This Bulletin, **1** (1926), 219.

of water were obtained. The former, after subjected to fractional distillation ten times, gave the fractions shown in Table. 2.

Table 2.

B.p.	Yield (g.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
								C	H
92–95°	1.1	0.7800	0.7621	1.42090	1.41864	1.42646	1.43183	—	—
95–99°	2.2	0.7866	0.7691	1.42460	1.42230	1.43035	1.43521	85.85	14.01
99–102°	11.3	0.7909	0.7732	1.42790	1.42552	1.43368	1.43847	86.24	13.85
102–105°	8.5	0.7954	0.7787	1.43080	1.42859	1.43694	1.44164	86.45	13.55
105–110°	2.1	0.8024	0.7847	1.43482	1.43241	1.44105	1.44616	86.55	13.32
Residue	11.6	0.9342	0.9194	—	—	—	—	—	—
A	0.4	0.8836	0.8358	1.46375	—	—	—	—	—
B	4.3	0.9256	0.9110	1.49758	—	—	—	—	—
C	4.4	0.9634	0.9502	1.53174	—	—	—	—	—

The residue was further separated into three parts, A, B, and C, by fractional steam distillation as shown in the table.

The physical constants and results of elementary analyses of the fractions show that the main reaction product is methylcyclohexane, while in the case of 1-methylcyclohexanol-(2) methylcyclohexene is mainly produced under the same condition.[5]

When 1-methylcyclohexanol-(3) (150 g.) was treated similarly at 350°, 103.4 g. of oil (d_0^{20}, 0.8075) and 20.0 g. of water were obtained. The former gave the fractions shown in Table 3 after ten times fractional distillations.

Table 3.

B.p.	Yield (g.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
								C	H
To 80°	1.3	0.7103	0.6901	1.39172	1.38973	1.39724	1.40280	84.25	15.75
80–90°	4.1	0.7643	0.7458	1.41192	1.40990	1.41756	1.42221	84.57	15.37
90–93°	5.6	0.7736	0.7571	1.41710	1.41492	1.42264	1.42725	85.25	14.86
3–96°	9.0	0.7787	0.7615	1.41970	1.41728	1.42538	1.42998	85.40	14.56
96–99°	13.5	0.7855	0.7685	1.42380	1.42149	1.42961	1.43434	85.72	14.32
99–102°	15.9	0.7940	0.7769	1.42920	1.42673	1.43526	1.44028	85.86	14.19

(5) Inoue, This Bulletin, **1** (1926), 219.

Table 3. (*Concluded*)

B.p.	Yield (g.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
								C	H
102—105°	6.3	0.7997	0.7835	1.43367	1.43110	1.44001	1.44528	86.05	13.89
105—110°	3.6	0.8051	0.7896	1.43792	1.43535	1.44462	1.45048	86.67	13.34
110—115°	2.4	0.8129	0.7956	1.44301	1.44008	1.44993	1.45608	—	—
115—125°	2.8	0.8201	0.8038	1.44857	1.44551	1.45585	1.46199	—	—
125—140°	2.1	0.8378	0.8217	1.46105	1.45783	1.46940	—	—	—
Residue	25.1	0.9642	0.9506	—	—	—	—	—	—
A	0.9	0.8760	0.8606	1.48515	—	—	—	—	—
B	20.0	0.9603	0.9472	1.54432	—	—	—	—	—
C	2.6	—	—	—	—	—	—	—	—

The first fraction of Table 3 mainly consists of methylcyclopentane, as its physical constants and chemical composition clearly show. The fractions with higher boiling points are, in this case, chiefly composed of dimethylcyclopentane, ethylcyclopentane, methylcyclohexane, and a small amount of methylcyclohexenes. Δ^1-Methylcyclohexene, which was confirmed to occur in the reaction product by the oxidation with nitric acid, yielding thereby adipic acid (m. p. 150°) and β-methyladipic acid (m. p. 88—90°), can not be considered to have been formed by the simple dehydration of 1-methylcyclohexanol-(3). It is probable that Δ^2- or Δ^3-methylcyclohexene, originated by the dehydration of 1-methylcyclohexanol-(3) re-arranges itself to Δ^1-methylcyclohexene, the most stable form of the three isomers, by the contact action of the acid earth. The same experimental fact was observed by Wallach[6] when 1-methylcyclohexanol-(3) was treated with zinc chloride and also by the present author and Ishimura[7] when methylcyclohexylamines were treated with Japanese acid earth.

In order to get the more precise knowledge of the reaction products, the following experiment was performed.

1-Methylcyclohexanol-(3) (76.0 g.) was passed on the earth heated at 350° and 54.6 g. of oil (d_0^0, 0.8248) and 9.6 g. of water were obtained. The oily substance was treated with concentrated sulphuric acid to remove unsaturated hydrocarbons, and 30.9 g. of saturated hydrocarbons were left unaffected by the acid, which were then submitted to fractional distillation ten times, giving the fractions shown in Table 4.

(6) *Ber.* **35** (1902), 2823.
(7) To be reported in next paper.

Table 4.

B.p.	Yield (g.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
								C	H
To 85°	0.9	0.7347	0.7169	1.40059	1.39383	1.40550	1.41021	—	—
85—89°	2.8	0.7611	0.7438	1.41153	1.40841	1.41659	1.41992	85.16	14.81
89—92°	—	0.7695	0.7522	1.41381	1.41171	1.41903	1.42326	85.30	14.69
92—95°	2.9	0.7720	0.7551	1.41525	1.41311	1.42038	1.42470	85.53	14.50
95—98°	8.9	0.7769	0.7602	1.41840	1.41582	1.42322	1.42763	85.72	14.28
98—101°	2.3	0.7804	0.7641	1.42000	1.41783	1.42528	1.42970	85.91	14.12
101—105°	1.0	0.7835	0.7672	1.42165	1.41944	1.42686	1.43134	86.24	13.80
Above 105°	0.7	0.7977	0.7816	1.42930	1.42708	1.43467	1.43925	—	—
Residue	6.3	0.9091	0.8957	1.49412	—	—	—	—	—

As is seen in Table 4, the third fraction boiling between 89° and 92° is noticed to consist mainly of dimethylcyclopentane from its physical constants and the result of elementary analysis, whereas the sixth fraction boiling between 98° and 101° is almost pure ethylcyclopentane.

II. 1-Methylcyclohexanol-(4) By passing 70.0 g. of 1-methylcyclohexanol-(4) on the earth heated at 250°, 42.0 g. of oil (d_0^{20}, 0.8112) and 9.8 g. of water were obtained. The former, after ten times fractional distillations, gave the fractions shown in Table 5.

Table 5.

B.p.	Yield (g.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
								C	H
93—96°	0.8	0.7746	0.7571	1.41900	1.41673	1.42450	1.42960	—	—
96—99°	3.6	0.7853	0.7693	1.42410	1.42185	1.42981	1.43454	85.20	14.82
99—102°	12.6	0.7927	0.7752	1.42830	1.42587	1.43407	1.43881	86.18	13.84
102—105°	7.0	0.7985	0.7823	1.43281	1.43030	1.43892	1.44420	86.30	13.67
105—110°	1.3	0.8065	0.7894	1.43803	1.43545	1.44745	1.45019	86.73	13.35
110—115°	0.9	0.8169	0.7997	1.44426	1.44149	1.45102	1.45707	—	—
Residue	11.8	0.9412	0.8737	1.51723	—	—	—	—	—
A	1.5	0.9302	0.9164	1.50126	1.49767	1.51008	—	—	—
B	4.5	0.93 3	0.9220	1.51098	1.50711	1.52010	—	—	—
C	4.9	0.9793	0.9664	1.54760	—	—	—	—	—

The residue was further separated by fractional steam distillation into three parts, A, B, and C.

The numerical data of Table 5 tell us that almost the same reaction took place as in the case of 1-methylcyclohexanol-(3) (cf. Table 2).

When 1-methylcyclohexanol-(4) (150.0 g.) was passed on the earth heated at 350°, 111.5 g. of oil (d_0^{20}, 0.8141) and 20.4 g. of water were obtained, and the former was divided into fifteen portions by ten times fractional distillations (Table 6).

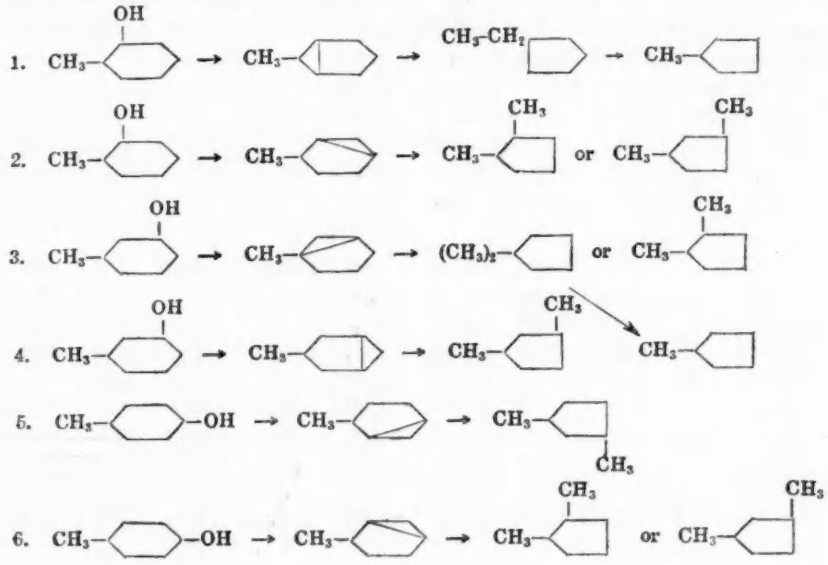
Table 6.

B.p.	Yield (g.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
								C	H
To 80°	+	0.6887	—	—	—	—	—	—	—
80—85°	0.7	0.7574	0.7403	1.41197	1.40970	1.41766	1.42240	85.80	14.23
85—90°	3.2	0.7764	0.7588	1.41980	1.41743	1.42548	1.43051	85.92	13.95
90—93°	4.4	0.7802	0.7621	1.42190	1.41944	1.42764	1.43259	86.30	13.73
93—95°	4.2	0.7822	0.7656	1.42380	1.42124	1.42951	1.43464	86.33	13.64
95—97°	9.9	0.7866	0.7693	1.42640	1.42385	1.43234	1.43755	86.36	13.62
97—99°	7.9	0.7923	0.7746	1.42970	1.42718	1.43585	1.44106	86.41	13.55
99—102°	14.4	0.7993	0.7824	1.43442	1.43181	1.44080	1.44626	86.66	13.35
102—105°	12.0	0.8071	0.7915	1.44060	1.43777	1.44725	1.45293	87.15	12.92
105—110°	9.4	0.8143	0.7979	1.44496	1.44202	1.45192	1.45805	87.22	12.77
110—115°	1.9	0.8201	0.8036	1.44917	1.44611	1.45640	1.46277	87.48	12.46
115—130°	3.9	—	—	—	—	—	—	—	—
Residue	21.2	—	—	—	—	—	—	—	—
A	5.7	0.9198	0.9062	—	—	—	—	—	—
B	10.0	0.9338	0.9204	—	—	—	—	—	—
C	2.7	0.9761	0.9632	—	—	—	—	—	—

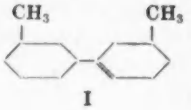
As shown in Table 6, results quite analogous to those in the case of 1-methylcyclohexanol-(3) (cf. Table 4) were obtained.

The above-mentioned experiments show that all the three isomers of methylcyclohexanols undergo the similar isomerisation from the six-membered carbon-rings to the five-membered by the catalytic action of Japanese acid earth heated at 350°, cyclopentane derivatives being produced. As regards the influence of the position of the methyl group in the molecules of methylcyclohexanols on the total yield of cyclopentane derivatives, it is noticed that 1-methylcyclohexanol-(2) is the most easy to be converted into cyclopentane derivatives and 1-methylcyclohexanol-(3) and -(4) follow next, any distinguishable difference being hardly recognized between the latter

two. 1-Methylcyclohexanol-(2) gives, however, the largest yield of cyclopentane and 1-methylcyclohexanol-(4) the smallest, whilst 1-methylcyclohexanol-(3) stands between the two. The mechanism of the formation of cyclopentane derivatives from methylcyclohexanols may be, therefore, explained schematically as follows:



Since ethylcyclopentane and 1,1-dimethylcyclopentane tend to be decomposed to methylcyclopentane and it is difficult for 1,2- and 1,3-dimethylcyclopentanes to produce it, it is very natural that 1-methylcyclohexanol-(2) gives the largest yield of methylcyclopentane and 1-methylcyclohexanol-(4) the smallest as stated above. The yield of methylcyclohexane in the reaction carried out at 250°, on the contrary, is very small in the case of 1-methylcyclohexanol-(2), while in the case of 1-methylcyclohexanol-(3) and -(4), methylcyclohexane is the main reaction product, and the yield of polymers is also in the same order. Markonikoff[8] obtained the hydrocarbon (I) from Δ^3-methylcyclohexene by shaking it with 50 per cent. sulphuric acid.



I

When the above hydrocarbon undergoes the thermal decomposition, it may m st probably be decomposed to methylcyclohexane and Δ^3-methyl-

(8) *Chem. Zentr.*, 1904, **I**, 1346.

cyclohexene or methylcyclohexadiene and therefore cyclohexene is most easy to occur in the reaction product which is originally rich in Δ^3-methylcyclohexene as in the case of 1-methylcyclohexanol-(3) or -(4), whereas there is no possibility for 1-methylcyclohexanol-(2) to produce Δ^3-methylcyclohexene and it is not difficult to anticipate the poor yield of methylcyclohexane in the latter case, which the above experiments have actually shown.

see errata V. 9, P. 552

III. Menthol. With regard to the catalytic action of Japanese acid earth on menthol, Ono's paper[9] was published some years ago. While his experiment was carried out in liquid state, the present author treated menthol in vapour phase with the earth and some interesting facts hitherto unknown were manifested.

By passing 150.0 g. of menthol (m.p., 42°; $[\alpha]^{18}$,−48°19′) on the earth heated at 230°, 94.50 g. of oil (d_0^0, 0.8137) and 5.8 g. of water were obtained, and the former gave the fractions shown in Table 7 after subjected to fractional distillation ten times.

Table 7.

B.p.	Yield (g.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
								C	H
To 80°	0.8	0.6971	0.6805	1.38729	1.38534	1.39753	1.39635	—	—
80—100°	1.3	0.7713	0.7563	1.42060	1.41813	1.42636	1.43104	—	—
100—140°	1.4	0.7941	0.7789	1.43341	1.43080	1.43962	1.44489	—	—
140—150°	1.2	0.8015	0.7860	1.43762	1.43545	1.44337	1.44900	—	—
150—155°	0.7	0.8050	0.7913	1.43893	1.43625	1.44487	1.44989	—	—
155—159°	2.1	0.8081	0.7941	1.43944	1.43696	1.44537	1.45019	86.34	13.82
159—162°	4.9	0.8090	0.7948	1.43994	1.43734	1.44577	1.45058	85 99	14.02
162—165°	—	0.8108	0.7974	1.44095	1.43837	1.44656	1.45137	86.00	13.97
165—168°	26.9	0.8145	0.8000	1.44285	1.44038	1.44874	1.45362	86.17	13.84
168—171°	11.8	0.8203	0.8064	1.44657	1.44400	1.45252	1.45775	86.26	13.68
171—175°	4.6	0.8274	0.8140	1.45207	1.44932	1.45850	1.46396	86.49	13.44
175—180°	2.8	0.8349	0.8203	1.45906	1.45603	1.46593	1.47186	87.00	13.09
180—188°	1.9	0.8488	0.8350	1.46821	1.46509	1.47582	1.48228	87.63	12.58
188—189°	1.8	0.8540	0.8411	1.47176	1.46955	1.47958	1.48628	88.24	12.00
Residue	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A	0.8	0.9129	0.9003	—	—	—	—	—	—
B	2.3	0.9470	0.9367	—	—	—	—	—	—

(9) This Bulletin, 1 (1926), 250.

As is seen in Table 7 it is obvious that the main reaction products are menthane and menthene.

When menthol (200.0 g.) was passed on the earth heated at 350°, 19.7 g. of light oil boiling under 100°, 155.0 g. of heavy oil boiling above 100° (d_0^0, 0.8061), and 18.2 g. of water were obtained. The oily substances were fractionated ten times and the fractions shown in Table 8 were obtained.

Table 8.

B.p.	Yield (g.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
								C	H
45—50°	1.8	0.6527	0.6342	1.36390	1.36191	1.36819	1.37218	—	—
50—55°	0.5	—	—	1.37855	1.37698	1.38114	—	—	—
55—67°	1.8	0.7035	0.6846	1.38461	1.38263	1.38933	1.39367	84.32	15.76
67—72°	5.7	0.7343	0.7152	1.39780	1.39581	1.40282	1.40733	85.07	15.02
72—75°	1.2	0.7491	0.7310	1.40412	1.40204	1.40914	1.41366	85.30	14.71
75—80°	1.5	0.7561	0.7393	1.40747	1.40541	1.41266	1.41726	85.46	14.68
80—90°	1.7	0.7604	0.7429	1.41044	1.40820	1.41592	1.42029	85.58	14.57
90—100°	1.4	0.7737	0.7561	—	—	—	—	—	—
100—120°	1.9	0.7927	0.7763	1.41960	1.41663	—	1.42980	—	—
120—140°	2.8	0.8106	0.7945	1.43381	1.43070	—	1.44538	87.28	12.85
140—150°	2.8	0.8172	0.8018	1.44546	1.44220	—	1.45824	86.96	13.05
150—153°	1.9	0.8162	0.8007	1.44867	1.44531	—	1.46130	86.75	13.32
153—156°	4.2	0.8155	0.8001	1.44747	1.44420	—	1.45993	86.68	13.39
156—159°	3.0	0.8143	0.7987	1.44657	1.44330	—	1.45844	86.36	13.58
159—162°	12.0	0.8160	0.8003	1.44546	1.44240	—	1.45706	86.52	13.57
162—165°	12.0	0.8176	0.8028	1.44627	1.44320	—	1.45795	86.70	13.44
165—168°	12.2	0.8234	0.8092	1.44747	1.44440	—	1.45933	86.79	13.27
168—171°	8.8	0.8314	0.8174	1.45167	1.44852	—	1.46396	86.90	13.14
171—175°	6.5	0.8402	0.8262	1.45757	1.45423	—	1.47053	87.15	12.90
175—180°	5.7	0.8571	0.8419	1.46464	1.46097	—	1.47864	87.76	12.31
180—185°	5.7	0.8707	0.8550	1.47765	1.47381	—	1.49371	88.34	11.56
185—190°	5.3	0.8832	0.8694	1.48862	1.48426	—	1.50587	88.70	11.25
190—195°	7.1	0.8938	0.8795	1.49805	1.49361	1.50772	—	89.10	10.98
195—200°	1.8	0.8999	0.8859	1.50536	1.50065	1.51559	—	—	—
Residue	4.3	—	—	—	—	—	—	—	—

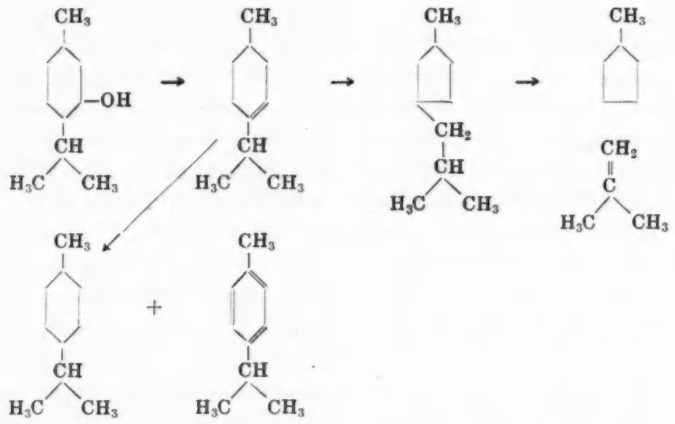
The fractions boiling near 70° in Table 8 are methylcyclopentane, which was confirmed by the examination of physical constants and results of elementary analyses and further by the oxidation with concentrated

nitric acid, succinic acid (m. p., 177—179°) and acetic acid being thereby found in the oxidation products. Among the fractions boiling between 100° and 200°, those boiling between 160° and 170° predominate in quantity, which seem to be composed of menthene when their densities and refractive indices are considered, but from the fact that they give nitrosochloride or nitrosite with difficulty and also from the calculation of bromine values, the content of menthene was found to be only less than 10 per cent. They probably consist of menthene, menthane, and *p*-cymene. The presence of *p*-cymene was confirmed as follows: the fraction boiling between 171° and 175° was nitrated and the resulting nitro-compound was reduced, amino-cymene being then isolated as benzoyl derivative (m. p., 135—136°, probably a mixture of two isomers). The physical constants of the fraction boiling between 140° and 150° well accord with those of isopropylcyclopentane. It is not determined, however, whether that substance is actually present or not. It is remarkable that the fraction boiling between 156° and 159° has a minimum density. This fraction was treated with concentrated sulphuric acid to remove unsaturated hydrocarbons and remaining saturated hydrocarbons were once more fractionated (Table 9).

Table 9.

B.p.	Yield (g.)	d	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
							C	H
152—154°	1.8	0.7941	0.7805	1.43191	1.42940	1.43704	85.89	14.29
154—158°	1.3	0.7980	0.7836	1.43311	1.43070	1.43840	—	—
158—162°	0.9	0.8034	0.7865	1.43462	1.43210	1.43982	—	—

The main portion given in Table 9 is the first fraction boiling between 152° and 154°, which consists most probably of methylisobutylcyclopentane, by the thermal decomposition of which the above-mentioned cylcopentane may be produced. Thus the transformation of menthol by the contact action of Japanese acid earth heated at 350° may be represented by the following scheme:



Thus the author has reached the conclusion that in the case of menthol the contact isomerisation from the six-membered carbon-ring to the five-membered also takes place in a manner just analogous to the case of methylcyclohexanols or methylcyclohexylamines.

A more accurate information of the composition of the reaction products was furnished by the following experiment.

Menthol (200 g.) was treated similarly at 350° and 151.4 g. of oil (d_0^0, 0.8152) was obtained, which, giving 138.4 g. of saturated hydrocarbons after treated with concentrated suphuric acid, was fractionated as shown in Table 10.

Table 10.

B.p.	Yield (g.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
								C	H
30—40°	1.5	0.5724	—	—	—	—	—	—	—
40—60°	0.6	0.6780	0.6605	—	—	—	—	—	—
60—65°	1.5	0.7006	0.6825	1.38594	1.38209	1.39026	1.39456	—	—
65—70°	2.4	0.7248	0.7070	1.39521	1.39325	1.39997	1.40391	—	—
70—80°	4.9	0.7506	0.7305	1.40500	1.40293	1.41281	1.41405	85.20	14.64
80—90°	1.6	0.7598	0.7423	1.41163	1.40930	1.41679	1.42124	—	—
90—100°	2.5	0.7779	0.7604	1.42420	1.42165	1.43040	1.43541	86.38	13.66
100—110°	2.1	0.7989	0.7817	1.43732	1.43465	1.44427	1.44999	87.15	12.75
110—130°	2.9	0.8018	0.7846	1.43904	1.43615	1.44596	1.45185	—	—
130—150°	3.4	0.8199	0.8043	1.45107	1.44812	1.45849	1.46476	—	—

Table 10. (*Concluded*)

B.p.	Yield (g.)	d_0^0	d_0^{20}	n_D^{20}	n_α^{20}	n_β^{20}	n_γ^{20}	Analysis (%)	
								C	H
150–154°	3.8	0.8225	0.8069	1.45147	1.44852	1.45839	1.46456	—	—
154–158°	3.0	0.8186	0.8037	1.44887	1.44606	1.45561	1.46140	87.03	13.10
158–161°	7.7	0.8164	0.8021	1.44677	1.44405	1.45322	1.45869	86.67	13.54
161–164°	6.9	0.8174	0.8027	1.44657	1.44390	1.45292	1.45834	—	—
164–167°	10.8	0.8218	0.8069	1.44967	1.44691	1.45620	1.46169	—	—
167–170°	15.0	0.8265	0.8122	1.45317	1.45043	1.45999	1.46570	86.67	13.42
170–173°	10.7	0.8335	0.8238	1.46255	1.45953	1.46939	1.47638	—	—
173–175°	4.5	0.8534	0.8429	1.47755	1.47414	1.48612	1.50139	88.06	11.95
175–180°	6.3	0.8595	0.8544	1.48688	1.48321	1.49631	1.50429	88.62	11.51
180–185°	4.9	0.8851	0.8696	1.49862	1.49454	1.50876	1.51762	—	—
185–190°	5.8	0.8929	0.8784	1.50448	1.50028	1.51503	1.52415	—	—
190–200°	6.0	0.9003	0.8809	1.50924	1.50500	1.52001	1.52927	—	—
Residue	—	—	—	—	—	—	—	—	—

As is seen in Table 10, the presence of menthene, cyclopentane, and methylisobutylcyclopentane is manifested by the physical constants and results of elementary analyses of the fractions with the boiling points corresponding to these substances respectively. see errata V, 9, P. 65 2

The Tokyo Imperial Industrial Research Laboratory,
Hatagaya, Tokyo.

DIE ZWEIDIMENSIONALE ZUSTANDSGLEICHUNG UND DER BAU VON GRENZFLÄCHENSCHICHTEN.

Von **Bunichi TAMAMUSHI.**

Eingegangen am 14. Juli, 1934. Ausgegeben am 28. September, 1934.

Einleitung.

Die adsorbierte Schicht, die sich an der Grenzfläche fest-gasförmig oder flüssig-gasförmig bildet, wird aus jetzt vielfach erkannten Gründen, von denen der Begriff von der lateralen Beweglichkeit der adsorbierten Mole-

küle und ihre experimentelle Bestätigung besonders genannt werden sollen,[1] als eine spezielle zweidimensionale Phase betrachtet. Diese Betrachtung gewährt uns viele Erleichterungen für die Theorie und die Systematik der Adsorptionserscheinungen, indem wir mittels der Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht manche empirisch bekannte Beziehungen ableiten können, und dadurch können wir ihre theoretische Deutung gewinnen. Der erste Teil dieser Abhandlung behandelt die Theorie und die Systematik der adsorbierten Schicht, und zwar wird er folgendermassen eingeteilt: 1) Die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht, 2) Adsorptionsgleichungen, 3) Vergleich der theoretischen Beziehungen mit empirischen Daten, 4) Über die Natur der lateralen Zwischenmolekularkräfte, 5) Zur Deutung der Traubeschen Regel.

Die Betrachtungen über die adsorbierte Schicht könnten mit einigen besonderen Berücksichtigungen auch auf die Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten übertragen werden. Stellt man also für die Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten die zweidimensionale Zustandsgleichung auf, so gelangt man zu einer Theorie der Oberflächenspannung überhaupt und zu einer Theorie der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung. Der zweite Teil dieser Abhandlung befasst sich mit der Theorie der Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten und zwar wird er eingeteilt wie folgt: 1) Die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht reiner Flüssigkeiten, 2) Theorie der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung, 3) Über das abnorme Verhalten der anisotropen Flüssigkeiten.

In allen Fällen ist die Rolle der lateralen Zwischenmolekularkräfte in Grenzflächenschichten die Hauptfrage, die in dieser Abhandlung in bezug auf den Bau der Schichten besonders in Betracht gezogen wird. Auch über die Natur der Zwischenmolekularkräfte wird in dieser Abhandlung einiges berichtet.

Teil I. Die adsorbierte Schicht.

1. Die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht.

Die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht wird mittels der Virial-Methode, die von Milne und Fowler für Gase in einer allgemeinen Form angegeben worden ist, folgenderweise hergeleitet[2].

Betrachtet man ein Molekül von der Masse m und von der Flächenkoordinaten x, y, das sich unter der Einwirkung einer äusseren Kraft X, Y

(1) Estermann, *Z. Physik*, **33** (1925), 320. Volmer u. Adhikari, *Z. physik. Chem.*, **119** (1926), 46. Cockroft, *Proc. Roy. Soc. London*, A, **119** (1928), 293.

(2) Milne, *Phil. Mag.* (6), **50** (1925), 409; Fowler, „Statistical Mechanics," Cambridge (1929), S. 211. Vgl. auch Bradley, *Chemical Reviews*, **9** (1931), 47.

und gleichzeitig gegen eine Reibungskraft $-\kappa(\dot{x}, \dot{y})$ bewegt, so hat man für das Molekül folgende Bewegungsgleichung:

$$m\ddot{x} = X - \kappa\dot{x},$$

und noch eine analoge Gleichung. Multipliziert man die Gleichung mit $\frac{1}{2}x$, so ergibt sich:

$$\frac{1}{4}\frac{d^2}{dt^2}(mx^2) + \frac{1}{4}\frac{d}{dt}(\kappa x^2) - \frac{1}{2}m\dot{x}^2 = \frac{1}{2}Xx.$$

Addiert man zwei analoge Beziehungen, so bekommt man:

$$\frac{1}{4}\frac{d^2}{dt^2}(mr^2) + \frac{1}{4}\frac{d}{dt}(\kappa r^2) = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}(Xx + Yy),$$

wobei gesetzt sind:

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad \text{und} \quad \dot{x}^2 + \dot{y}^2 = v^2.$$

Summiert man diese Gleichung über alle Moleküle in der gegebenen Fläche Ω und integriert sie dann über eine lange Zeit τ, so ergibt sich:

$$\frac{1}{\tau}\left[\frac{1}{4}\frac{d}{dt}(\Sigma mr^2) + \frac{1}{4}\Sigma\kappa r^2\right]_0^\tau = \frac{1}{2}\overline{\Sigma mv^2} + \frac{1}{2}\overline{\Sigma Xx + Yy},$$

wobei $\overline{\quad}$ einen Mittelwert von Zeit null bis Zeit τ bedeutet. Wenn das gegebene Materialsystem sich in einem stationären Zustande befindet, so wird der Wert des Ausdruckes $[\quad]$ sowohl für Zeit null als auch für Zeit τ gleich sein und infolgedessen ergibt sich:

$$\frac{1}{2}\overline{\Sigma mv^2} = -\frac{1}{2}\overline{\Sigma Xx + Yy}. \qquad (1)$$

Dies ist die zweidimensionale Virialgleichung von Clausius.

Für den Fall von der adsorbierten Schicht soll diese Virialgleichung noch folgendermassen erläutert werden. In der Fläche Ω befinden sich insgesamt N Moleküle[3], deren thermische Bewegung auf die Grenzlinie der Schicht einen Flächendruck Π (Dyn/cm.) bewirken. Das Virial besteht in diesem Fall aus den Druckkräften, die die Grenzlinie hindurch wirken, und den Zwischenmolekularkräften. Bezeichnet man mit dl ein Linienelement

(3) Mit N bezeichnen wir unten die Loschmidtsche Zahl.

und mit p, q die Richtungscosinus von der Senkrechten auf das Linienelement, so werden die Druckkomponente $-p\Pi dl$, $-q\Pi dl$, die sich an dem Virial:

$$\frac{1}{2}\Pi\int(px+qy)dl$$

beteiligen. Dies wird nach dem Greenschen Theorem gleich:

$$\frac{1}{2}\Pi\iint\left(\frac{dx}{dx}+\frac{dy}{dy}\right)d\Omega=\Pi\Omega\,. \qquad (2)$$

Man nimmt nun zwischen den Molekülen eine Kraft von der Form $-\frac{\partial E}{\partial r}$ an. Betrachtet man zwei benachbarte Moleküle von den Flächenkoordinaten (x, y) und (x', y'), die sich unter der Einwirkung der Zwischenmolekularkräfte befinden, deren Kraftkomponente (X, Y) und (X', Y') sind, so ergeben sich:

$$X=-\frac{\partial E}{\partial r}\frac{x-x'}{r}\,,\quad X'=-\frac{\partial E}{\partial r}\frac{x'-x}{r}\,.$$

Daraus folgt:

$$xX+x'X'=-\frac{\partial E}{\partial r}\frac{(x-x')^2}{r}\,.$$

Die Molekularkräfte zwischen dem in Betracht kommenden Molekülpaare beteiligen sich demnach an dem Virial:

$$\frac{1}{2}\,r\frac{\partial E}{\partial r}\,.$$

Dies wird, indem man es über alle Paare der Moleküle summiert:

$$\frac{1}{2}\sum' r\frac{\partial E}{\partial r}\,. \qquad (3)$$

Kombiniert man die Beziehungen (2) und (3) mit (1), so erhält man:

$$\Pi\Omega=\frac{1}{2}\sum' nv^2-\frac{1}{2}\sum' r\frac{\partial E}{\partial r}\,, \qquad (4)$$

was eine allgemeine zweidimensionale Zustandsgleichung darstellt.

Verwendet man hierfür den Energie-Gleichverteilungssatz:

$$\frac{1}{2}\sum' mv^2=NkT\,,$$

wobei k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur ist, und gibt der mittleren Zahl der Paare der Moleküle, deren Kraftzentren zwischen r und $r+dr$ sind:

$$\frac{1}{2}N^2 e^{-\frac{E}{kT}}\frac{2\pi r\cdot dr}{\Omega},$$

so wird die Gleichung (4) folgendermassen ausgedrückt:

$$\Pi\Omega = NkT - \frac{1}{4}\frac{N^2}{\Omega}2\pi\int_0^\infty r^2\frac{\partial E}{\partial r}e^{-\frac{E}{kT}}dr\,. \tag{5}$$

Durch Integration folgt:

$$\Pi\Omega = NkT - \frac{N^2\pi kT}{\Omega}\int_0^\infty r(e^{-\frac{E}{kT}}-1)dr\,, \tag{6}$$

wobei angenommen ist:

$$\lim_{r\to\infty} r^2(e^{-\frac{E}{kT}}-1) = 0\,.$$

Setzt man in die letzte Gleichung

$$N\pi\int_0^\infty r(1-e^{-\frac{E}{kT}})dr = B \tag{7}$$

ein, so wird:

$$\Pi\Omega = NkT + \frac{NkTB}{\Omega}\,, \tag{8}$$

wo B den zweiten Virialkoeffizient bedeutet. Dies wird noch einfacher ausgedrückt:

$$\Pi(\Omega-B) = NkT\,, \tag{9}$$

denn annähernd gesetzt wird:

$$\Pi = \frac{NkT}{\Omega}\,.$$

Nimmt man an, dass sich die Moleküle wie harte Kugeln verhalten und dass sie nur bis zu einem bestimmten Grenzabstand (r_0) aneinander herankommen können, so wird der zweite Virialkoeffizient ausgedrückt:

$$B = B_0 + N\pi\int_{r_0}^{\infty} r(1-e^{-\frac{E}{kT}})dr\,, \tag{10}$$

wobei B_0 den Grenzwert des Flächenbedarfs (pro N Moleküle) bedeutet. Setzt man hierfür weiter ein:

$$A = N^2\pi kT\int_{r_0}^{\infty} r(e^{-\frac{E}{kT}}-1)dr\,, \tag{11}$$

so wird Gleichung (9):

$$\left(\Pi + \frac{A}{\Omega^2}\right)(\Omega - B_0) = NkT\,, \tag{12}$$

was die zweidimensionale van der Waalssche Gleichung darstellt.

Zweckmässiger schreibt man diese Gleichung in der Form:

$$\Pi(\Omega - B_0) = iNkT\,, \tag{13}$$

wobei gesetzt ist:

$$i = 1 - \frac{A}{NkT\Omega} = 1 - \frac{N\pi}{\Omega}\int_{r_0}^{\infty} r(e^{-\frac{E}{kT}}-1)dr\,, \tag{14}$$

oder in der Form:

$$\Pi\Omega = jNkT\,, \tag{15}$$

wobei gesetzt ist:

$$j = 1 - \frac{A}{NkT\Omega} + \frac{B_0}{\Omega}\,. \tag{16}$$

Die Gleichungen (9), (13), (15) sind diejenigen, die ich im folgenden mannigfaltig verwenden möchte.

2. Adsorptionsgleichungen.

Wenn man einmal für die adsorbierte Schicht die Zustandsgleichung aufstellt, so werden die bekannten Adsorptionsgleichungen von Langmuir, Schmidt, Freundlich und damit zusammenhängende Beziehungen hergeleitet, indem man dabei die Gibbssche Gleichung mitberücksichtigt; derartige Herleitung habe ich schon in meinen vorhergehenden Arbeiten angegeben[4]. Hier soll eher eine anderweitige thermodynamische Herleitung, die von Hückel[5] vertreten worden ist, wiedergegeben werden und zwar in bezug

(4) Tamamushi, Dieses Bulletin, **1** (1926), 185; 257; **8** (1933), 120.
(5) Hückel, „Adsorption und Kapillarkondensation," Leipzig (1928), S. 188.

auf die Langmuirsche und Freundlichsche Isotherme, damit man ihre theoretischen Zusammenhänge einsehen kann.

Man stellt nun zwischen Gas- oder Lösungsphase und adsorbierte Phase ein thermodynamisches Gleichgewicht vor. Das ganze Materialsystem wird charakterisiert durch:

$$\Phi(n, V, \Omega, T) = 0 ,$$

wo n die Anzahl der insgesamt vorhandenen Molen, V das Volum des Gas- oder Lösungsraumes, Ω die Fläche der adsorbierten Phase und T die absolute Temperatur bedeutet. Nun wird n folgendermassen ausgedrückt, indem man mit c die Konzentration in der Gas- oder Lösungsphase und mit a die Konzentration in der adsorbierten Phase bezeichnet:

$$n = Vc + \Omega a .$$

Bezeichnet man mit F die freie Energie des ganzen Systems, mit U die gesamte Energie und mit S die Entropie, so wird F folgenderweise gegeben:

$$F = U - TS = F' + Vf + \Omega \mathfrak{f} ,$$

wo $F' = U' - TS'$ die freie Energie des von Adsorptiv freien Adsorbens, $f = u - Ts$ die freie Energie (pro cm³) im innern des Gases oder der Lösung und $\mathfrak{f} = \mathfrak{u} - T\mathfrak{s}$ den Überschuss an freier Energie (pro cm²) der Oberfläche bedeutet. Man hat hierbei f als Funktion von c, T, und $\mathfrak{f}$ als Funktion von a, T anzusehen. Bildet man die Variation von der freien Energie bei konstanten V, Ω, T und setzt diese gleich null, so erhält man die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung:

$$\delta F = V\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_T \delta c + \Omega\left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial a}\right)_T \delta a = 0 .$$

Berücksichtigt man, dass

$$n = Vc + \Omega a$$

konstant ist, und somit dass

$$V\delta c + \Omega \delta a = 0$$

ist, so wird die Bedingung:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_T = \left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial a}\right)_T . \qquad (17)$$

Für ein ideales Gas oder eine ideale Lösung hat die freie Energie f (pro cm^3) folgende Form:

$$f = cC_v(T-T\log T)+RTc\log c+c(\bar{u}_0-\bar{s}_0T)\,,$$

wobei C_v die Molarwärme bei konstantem Volum, $\bar{u}_0$ ein konstanter Energiewert (pro Mol) und $\bar{s}_0$ ein konstanter Entropiewert (pro Mol) bedeutet. Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_T = C_v(T-T\log T)+RT(1+\log c)+\bar{u}_0-\bar{s}_0T\,.$$

Für den Fall, wo man für die adsorbierte Phase eine ideale zweidimensionale Gas-Gleichung d. h. $\Pi\Omega = RT$ aufstellen kann, wird die freie Energie des adsorbierten Stoffes (pro cm^2) ganz analog derjenigen bei der dreidimensionalen Phase gegeben in der Form:

$$\mathfrak{f} = aC_v'(T-T\log T)+RTa\log a+a(\bar{\mathfrak{u}}_0-\bar{\mathfrak{s}}_0T)\,,$$

wo C_v' die Molarwärme des adsorbierten Stoffes, $\bar{\mathfrak{u}}_0$ ein konstanter Energiewert (pro Mol) und $\bar{\mathfrak{s}}_0$ ein konstanter Entropiewert (pro Mol) ist. Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial a}\right)_T = C_v'(T-T\log T)+RT(1+\log a)+\bar{\mathfrak{u}}_0-\bar{\mathfrak{s}}_0T\,.$$

Die Molarwärme des Stoffes in der adsorbierten Phase C_v' wird aber hierbei gleich derjenigen im Gas- oder Lösungsraum C_v angesehen werden, sofern der Stoff in den beiden Phasen sich ideal verhält[6]. Bei Gleichgewicht hat man also:

$$RT\log c+\bar{u}_0-\bar{s}_0T = RT\log a+\bar{\mathfrak{u}}_0-\bar{\mathfrak{s}}_0T\,,$$

oder

$$\log a = \log c+\frac{\bar{u}_0-\bar{\mathfrak{u}}_0}{RT}+\frac{\bar{\mathfrak{s}}_0-\bar{s}_0}{R}\,.$$

Man setzt hierzu die Energiegleichungen:

$$\bar{u} = C_vT+\bar{u}_0\,,\quad \bar{\mathfrak{u}} = \bar{u}-\varphi = C_vT+\bar{u}_0-\varphi\,,$$

wo $\bar{u}$ die gesamte Energie (pro Mol) der Gas- oder Lösungsphase, $\bar{\mathfrak{u}}$ diejenige der adsorbierten Phase bedeutet. Hieraus folgt:

$$\bar{u}_0-\bar{\mathfrak{u}}_0 = \bar{u}-\bar{\mathfrak{u}} = \varphi\,,$$

(6) Vgl. Einstein, *Ann. Physik*, (4), **4** (1901), 513.

wo φ das Adsorptionspotential darstellt. Man setzt weiter:

$$\frac{\bar{s}_0-\bar{s}_0}{R} = \log \Delta ,$$

wo Δ eine Grösse von der Dimension [L] ist[7], die aber nur statistisch berechnet werden könnte.

Man hat demnach schliesslich:

$$a = \Delta c e^{\frac{\varphi}{kT}} . \tag{18}$$

Dies ist die Adsorptionsgleichung, die von Williams, Henry, Eucken, Jaquet und Hückel molekularkinetisch abgeleitet worden ist[8].

Für den Fall von grössern adsorbierten Mengen, stellt man für die adsorbierte Schicht die Gleichung (9):

$$\Pi(\Omega-B) = RT ,$$

oder

$$\Pi = \frac{RT}{\Omega-B} = \frac{RT}{\Omega}\left(1+\frac{B}{\Omega}+\cdots\cdots\right) \tag{19}$$

auf. Die freie Energie $\bar{f}$ (pro Mol) des adsorbierten Stoffes lässt sich aus Π folgenderweise berechnen:

$$\bar{f} = -\int \Pi d\Omega + f_0(T) ,$$

wo $f_0(T)$ eine Funktion der Temperatur ist. Dies wird nach (19):

$$\bar{f} = -RT(\log \Omega - \frac{B}{\Omega} - \cdots\cdots) + f_0(T) ,$$

oder

$$\bar{f} = RT(\log a + Ba + \cdots\cdots) + f_0(T) ,$$

---

(7) Nach van Laar (*Z. Physik*, **45** (1927), 635.) wird die Entropiekonstante $\bar{s}_0$ von Gasen gleich $-R \log v_0$ gesetzt werden, wo v_0 das sogenannte Elementarvolum [L³] ist. Wenn die Entropiekonstante der adsorbierten Phase ebenfalls gleich $-R \log \omega_0$, wo ω_0 die Elementaroberfläche [L²] bedeutet, gesetzt werden könnte, so würde:

$$\frac{\bar{s}_0-\bar{s}_0}{R} = \log \frac{v_0}{\omega_0} = \log \Delta ,$$

wo Δ eine Grösse von der Dimension [L] ist.

(8) Williams, *Proc. Roy. Soc. London*, A, **96** (1920), 287; 298. Henry, *Phil. Mag.*, (6), **44** (1922), 689. Eucken, *Z. Elektrochem.*, **28** (1922), 6. Jaquet, *Fortschritte d. Chem., Physik u. physik. Chem.*, **18** (1925), Nr. 7. Hückel, loc. cit.

da $a = \frac{1}{\Omega}$ ist. Die freie Energie $\mathfrak{f}$ (pro cm²) lässt sich ausdrücken:

$$\mathfrak{f} = a\bar{\mathfrak{f}} ,$$

woraus folgt:

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial a}\right)_T = \bar{\mathfrak{f}} + a\left(\frac{\partial \bar{\mathfrak{f}}}{\partial a}\right)_T = RT(\log a + Ba + \cdots\cdots) + f_0(T)$$

$$+ aRT\left(\frac{1}{a} + B + \cdots\cdots\right) = RT(1 + \log a + 2Ba + \cdots\cdots) + f_0(T) .$$

Nimmt man die Gas- oder Lösungsphase, die sich mit der adsorbierten Phase im Gleichgewicht befindet, auch in diesem Fall als ideal an, so hat man für die freie Energie (pro cm³):

$$f = cC_v(T - T\log T) + RTc\log c + c(\bar{u}_0 - \bar{s}_0 T) ,$$

und demnach folgt:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_T = C_v(T - T\log T) + RT(1 + \log c) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T .$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird also:

$$C_v(T - T\log T) + RT(1 + \log c) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T$$

$$= RT(1 + \log a + 2Ba + \cdots\cdots) + f_0(T) ,$$

oder

$$\log a + 2Ba + \cdots\cdots = \log c + \frac{f(T)}{RT} ,$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$f(T) = C_v(T - T\log T) + \bar{u}_0 - \bar{s}_0 T - f_0(T) .$$

Hieraus folgt:

$$a = c\, e^{\frac{f(T)}{RT} - 2Ba - \cdots\cdots} . \qquad (20)$$

Diese Gleichung stimmt mit der Langmuirschen Isotherme:

$$c = \frac{\eta a}{1 - N\xi a}$$

überein, wo η und ξ Konstanten sind, indem gesetzt sind:

$$e^{\frac{f(T)}{RT}} = \frac{1}{\eta},$$

und

$$e^{-2Ba-\cdots\cdots} = 1-2Ba = 1-N\xi a .$$

In dieser Beziehung bleibt aber $f(T)$ bzw. η noch unbestimmt, was nur statistisch berechnet werden könnte[9].

Wenn man schliesslich für die adsorbierte Schicht die Zustandsgleichung (15):

$$\Pi\Omega = jRT$$

aufstellt, so kommt man jetzt zur Freundlichschen Isotherme. Ganz analog wie oben gezeigt ist, verhält es sich mit der Gleichgewichtsbedingung:

$$C_v(T-T\log T)+RT(1+\log c)+\bar{u}_0-\bar{s}_0T = jRT(1+\log a)+f_0'(T) ,$$

wo $f_0'(T)$ eine Funktion von der Temperatur ist. Dies wird:

$$\log a = \frac{1}{j}(\log c+1-j)+\frac{f'(T)}{RT} ,$$

wobei gesetzt ist:

$$f'(T) = C_v(T-T\log T)+\bar{u}_0-\bar{s}_0T-f_0'(T) .$$

Es folgt also hieraus:

$$a = c^{\frac{1}{j}} e^{\frac{f(T)}{RT}+\frac{1}{j}-1} . \qquad (21)$$

Diese Beziehung stimmt mit der bekannten Formel:

$$a = \alpha c^{\frac{1}{n}} , \qquad (22)$$

überein, indem gesetzt sind:

$$e^{\frac{f(T)}{RT}+\frac{1}{j}-1} = \alpha \quad \text{und} \quad n = j .$$

Die erste Konstante α könnte auch nur statistisch berechnet werden. Über die Deutung der zweiten Konstante n bzw. j soll in folgender Abschnitt einiges bemerkt werden[10].

(9) Die statistische Ableitung der Langmuirschen Isotherme wurde von Kar (*Physik. Z.*, **26** (1925), 615.) und von Th. Sexl (*Z. Physik*, **48** (1928), 607.) angegeben.

(10) Siehe auch Tamamushi, Dieses Bulletin, **8** (1933), 120.

3. Vergleich der theoretischen Beziehungen mit empirischen Daten.

Wenn die adsorbierte Schicht soweit verdünnt ist, dass dabei kein Virial mehr berücksichtigt zu werden braucht, so wird die Zustandsgleichung in die Form:

$$\Pi\Omega = NkT \tag{23}$$

gefasst. Eine derartige Schicht, die dieser Gleichung folgt und die eine ideale Gasschicht genannt wird, ist aber nur selten zu realisieren. Es ist Adam und Jessop gelungen mittels der Langmuirschen Wage direkt zu beweisen, dass diese Gleichung bei den verdünnten Schichten von den Estern der zweibasischen Säuren ($C_2H_5OOC(CH_2)_nCOOC_2H_5$, $n = 10$, 11) annähernd gilt, und sie konnten zeigen dass die Gaskonstante k für die zweidimensionale Phase mit derjenigen der dreidimensionalen Phase, innerhalb der möglichen Messungsgenauigkeit, übereinstimmt[11]. Indirekt könnte man aber diese Gleichung folgenderweise prüfen. Für den Oberflächendruck wird:

$$\Pi = \sigma_M - \sigma_L$$

eingesetzt, wobei σ_M die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels, und σ_L diejenige der Lösung bedeutet. Weiter ist Ω gleich $\frac{1}{a}$, und so folgt aus Gleichung (23):

$$\sigma_M - \sigma_L = NkTa\,. \tag{24}$$

Die adsorbierte Menge a ist nun anderweitig mittels der Gibbsschen Gleichung angegeben, nämlich:

$$a = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}\,. \tag{25}$$

Aus Gleichung (24) und (25) ergibt sich:

$$\sigma_M - \sigma_L = Kc\,,$$

wo K eine Konstante ist. Diese Beziehung wurde schon in früher Zeit von Traube[12] erkannt, und neulich auch von mir[13] bei den Lösungen von zweibasischen Säuren als gültig gefunden. In solchen Fällen ist die

(11) Adam u. Jessop, *Proc. Roy. Soc.*, A, **112** (1926), 376. Neuere Versuche von Guastalla (*Compt. rend.*, **189** (1929), 241.) ergaben auch den richtigen k-Wert.

(12) Traube, *Ann.*, **265** (1891), 27.

(13) Tamamushi, Dieses Bulletin, **7** (1932), 168.

thermische Bewegung der adsorbierten Moleküle die einzige Ursache des Sinkens der Oberflächenspannung.

Die Zustandsgleichung:

$$\Pi(\Omega-\beta) = RT \qquad (26)$$

ist zuerst von Volmer[14] gleichsam versuchsweise aufgestellt worden. Diese unterscheidet sich aber von der oben angestellten Gleichung (9), indem β nicht den Virial-Koeffizient, sondern einfach die Korrektur für den Flächenbedarf der adsorbierten Moleküle bedeutet. Volmer hat gezeigt, dass die Gültigkeit dieser Gleichung entweder direkt (wie bei Benzophenon an Quecksilberoberfläche) oder indirekt d. h. durch Vergleichung der thermodynamischen Folgerung mit den bisherigen Erfahrungstatsachen bewiesen werden kann. Im letzten Fall leitet man die Langmuirsche Isotherme aus Gleichung (26) und der Gibbsschen Gleichung her, und dann berechnet man aus der Beziehung zwischen der Langmuirschen Isotherme und der Szyszkowskischen empirischen Formel[15] den Wert von $\frac{2\beta}{N}$, der eigentlich kinetisch die vierfache wirkliche Flächenbedeckung eines Moleküls darstellt, wie in der folgenden Tabelle gezeigt ist.

Tabelle 1.

Stoff	$\frac{2\beta}{N}$	Beobachter
Essigsäure	45×10^{-16} qcm.	Traube
Propionsäure	42 „	„
Buttersäure	31 „	Szyszkowski
Valeriansäure	31 „	„
Capronsäure	31 „	„
Heptylsäure	22 „	Forch
Octylsäure	16 „	„

Dass der berechnete Wert von $\frac{2\beta}{N}$ beim Ansteigen in der homologen Reihe nicht konstant ausfällt, sondern deutlich kleiner wird, hat einen zu der Annahme geführt, dass an der Oberfläche die Orientierung von Molekülen nicht gleichmässig stattgefunden hätte. Es scheint aber hieraus

(14) Volmer, *Z. physik. Chem.*, **115** (1925), 239; 253.
(15) Szyszkowski, *Z. physik. Chem.*, **64** (1908), 385.

über die Orientierung von Molekülen noch keinen eindeutigen Schluss gezogen werden zu können. (Vgl. Abschnitt 5.)

Sollte man nicht hier nicht nur die Flächenkorrektur, sondern auch die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle in Betracht ziehen? Dann müsste man eher für die Daten von Szyszkowski und andern die Zustandsgleichung (9):

$$\Pi(\Omega - B) = RT\,,$$

wo B den zweiten Virialkoeffizient bedeutet, oder die mit dieser Gleichung gleichwertige Gleichung (13):

$$\Pi(\Omega - B_0) = iRT$$

anwenden. Diese letzte Gleichung ist zuerst von Rideal und Schofield[16] in bezug auf die Versuche von Szyszkowski, Frumkin und andern und später von mir[17] in bezug auf die Versuche von Traube und Schmidt geprüft worden. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse für die homologen normalen Fettsäuren.

Man sieht also, dass der Grenzwert vom Flächenbedarf $\frac{B_0}{N}$ eines Mole-

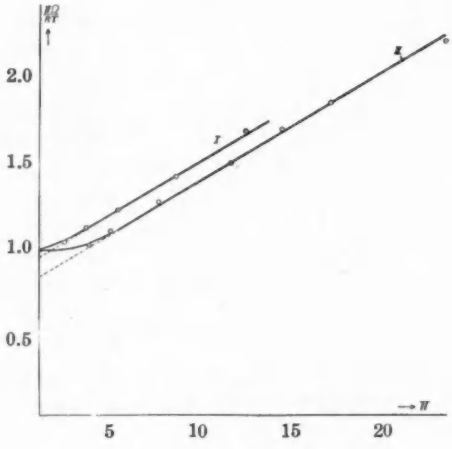
Tabelle 2.

Stoff	$\frac{B_0}{N}$	i	Beobachter
Essigsäure	24.3×10^{-16} qcm.	0.97	Traube
Propionsäure	24.3 „	0.85	„
Buttersäure	24.3 „	0.73	Szyszkowski
Valeriansäure	24.3 „	0.63	„
Capronsäure	24.3 „	0.43	„
Caprylsäure	24.3 „	0.46	„
Caprinsäure	24.3 „	0.35	Frumkin
Laurinsäure	24.3 „	0.23	„

küls an der Grenzfläche Wasser-Luft bei der homologen Reihe strikt konstant ausfällt, während sich der Koeffizient i mit der Molekulargrösse beinahe regelmässig vermindert. Die Grösse 24.3×10^{-16} qcm. für den Flächenbedarf stimmt sowohl mit der Grösse eines Kettenkopfes der langgestalteten Moleküle, die von Langmuir sowie von Adam bei den unlöslichen

(16) Rideal u. Schofield, *Proc. Roy. Soc.*, A, **109** (1925), 58.
(17) Tamamushi, Dieses Bulletin, **2** (1927), 299.

Schichten ermittelt wurde, als auch mit dem röntgenographisch bestimmten Querschnitt des Moleküls überein[18]. Dies hat sicherlich den Grund darin, dass auch die Moleküle der löslichen Fettsäuren an der Oberfläche des Wassers dicht aneinander stabartig gegen die Oberfläche stehen, und zwar tritt diese Orientierung schon bei nicht hohen Konzentrationen ein, was man aus dem Verlaufe der $\frac{\Pi\Omega}{RT}$, Π-Kurve vermuten könnte. Der Wert von dem Koeffizient i ergibt sich durch die Extrapolation des geradlinigen Teils der $\frac{\Pi\Omega}{RT}$, Π-Kurve (Fig. 1). Der Wert von $1-i$ ausfällt hierbei immer positiv, dies bedingt, wie man aus Gleichung (14) sieht, zwischen den adsorbierten Molekülen die Anziehungskräfte, auf deren Natur in Abschnitt 4 näher eingegangen wird.



I: Essigsäure, II: Propionsäure

Fig. 1.

Aus Gleichung (9) und der Gibbsschen Gleichung ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{B}{RT}\Pi+\log\Pi=\log c+k\,,$$

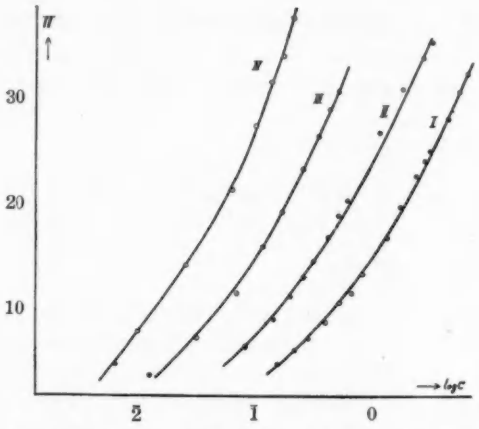
wo k eine Integrationskonstante ist. Diese Beziehung ist in der Form der Szyszkowskischen Formel analog und gibt ebenso zufriedenstellend die empirischen Daten wieder. Für den Fall der sehr hohen Konzentrationen, wo $\log\Pi$ gegen Π übersehen werden kann, ergibt sich:

$$\frac{B}{RT}\Pi=\log c+k\,,$$

was einen liniären Zusammenhang zwischen Π und $\log c$ darstellt. Ein derartiger Sachverhalt wird tatsächlich aus Fig. 2 erkannt werden[19].

(18) Siehe „Handbuch d. Physik," Bd. 24, zweiter Teil (1933), S. 32.

(19) Fig. 2 sowie Fig. 3 und 4 sind nach meinen demnächst veröffentlichen Versuchen über einen grösseren Bereich der Konzentration gezeichnet.



I: Essigsäure, II: Propionsäure, III: Buttersäure, IV: Valeriansäure

Fig. 2.

Wenn man für die adsorbierte Schicht die Zustandsgleichung (15):

$$\Pi\Omega = jRT$$

verwendet, so ergibt sich aus dieser und der Gibbsschen Gleichung:

$$j \log \Pi = \log c + k ,$$

oder

$$\Pi = kc^{\frac{1}{j}} , \qquad (27)$$

was analog der Freundlichschen Adsorptionsisotherme eine exponente Beziehung zwischen Π und c ausdrückt. Im Vergleich der Gleichung (15) mit der zweidimensionalen van der Waalsschen Gleichung (12), lässt sich j folgendermassen schreiben (16):

$$j = 1 - \frac{A}{RT\Omega} + \frac{B_0}{\Omega} .$$

Der Wert von j kann also entweder grösser oder kleiner als 1 sein, je nachdem:

$$-\frac{A}{RT\Omega} + \frac{B_0}{\Omega} > 0 \quad \text{oder} \quad -\frac{A}{RT\Omega} + \frac{B_0}{\Omega} < 0$$

ist. Dementsprechend wird die Π, c-Kurve entweder konkav oder konvex nach c-Achse verlaufen. Wenn ich meine Daten von den niedrigen Fettsäuren in Π, c-Ebene niederschreibe, so erhalte ich mehr oder weniger nach c-Achse konkav verlaufende Kurven. (Fig. 3.)

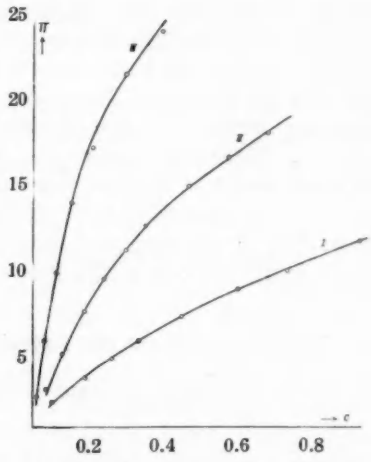
Dies deutet darauf hin, dass dabei j immernoch grösser als 1 ausfällt und demnach gilt:

$$-\frac{A}{RT} + B_0 > 0 .$$

Dies kann so sein, wenn entweder $A < 0$ (Abstossung) ist, oder $A > 0$ (Anziehung) ist. Der letzte Fall ist aber giltig unter der Bedingung:

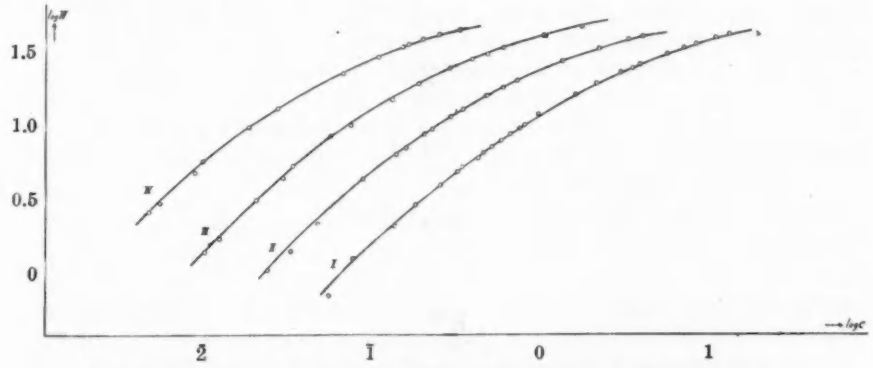
$B_0 > \frac{A}{RT}$ d. h. wenn die Korrektur des Flächenbedarfs diejenige der Kohäsion übertrifft[20].

Fig. 4 zeigt die log Π, log c-Kurven für die niedrigen Fettsäuren. Man sieht hier, dass die Kurven anfänglich bei sehr kleinen Konzentrationen annähernd liniär und zwar mit der Neigung von 45 Grad gegen die log c - Achse, dann werden sie nach schwachem Umbiegen wieder fast liniär im mittleren Konzentrationsbereich, und dann bei grösseren Konzentrationen verlaufen sie allmählich konkav gegen die log c-Achse. Dementsprechend ändert sich der Wert von j, nämlich, er wird annähernd gleich 1 im Anfang, etwas grösser in dem mittelen Teil und dann nimmt er desto mehr zu, je höher die Konzentration wird; aller-



I: Essigsäure, II: Propionsäure, III: Buttersäure

Fig. 3.



I: Essigsäure, II: Propionsäure, III: Buttersäure, IV: Valeriansäure

Fig. 4.

(20) In meiner früheren Arbeit über den Einfluss der Gase auf die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten habe ich auch die Beziehung (27) erkannt, wo j gleich etwa 3 war. Es handelte sich dabei um Adsorption von Luft, N_2O, CO_2, und H_2S an Wasser-, C_2H_5OH-, C_6H_6-Oberfläche und es kämen möglicherweise zwischen den adsorbierten Molekülen abstossende Kräfte zur Wirkung, also $A < 0$, damit j grösser als 1 sein könnte. Dieses Bulletin, **1** (1926), 173.

dings vollzieht sich die Veränderung über das ganze Gebiet nur allmählich und die Kurve verläuft im ganzen schwach konkav nach log c-Achse. Eine solche Veränderung charakterisiert ja den Koeffizient j sowohl in Beziehung (27) als auch in der Freundlichschen Adsorptionsisotherme, und deren Deutung scheint für den Mechanismus der Adsorption besonders wichtig zu sein. Über die theoretische Deutung der Freundlichschen Isotherme habe ich schon in meiner vorhergehenden Arbeit einiges berichtet[21]. Es gibt noch darüber eine ausführliche experimentelle Arbeit von Wöhler und Wenzel[22], in der man das charakteristische Verhalten der Konstanten a und n in der Isotherme (22) überschauen kann.

4. Über die Natur der lateralen Zwischenmolekularkräfte.

In der zweidimensionalen van der Waalsschen Gleichung (12):

$$\left(\Pi + \frac{A}{\Omega^2}\right)(\Omega - B_0) = RT$$

kann A im allgemeinen positiv oder negativ sein d. h. die lateralen Zwischenmolekularkräfte wirken anziehend oder abstossend, während im Fall der Gase sie stets anziehend ausfallen. Dass A hierbei tatsächlich positiv oder negativ sein kann, hängt von dem elektrischen Bau der adsorbierten Moleküle und ihrer Orientierung an der Grenzfläche ab. Denkt man z. B. Dipolmoleküle, deren elektrischer Dipol asymmetrisch im Molekül liegt, so kann man in der Tat eine derartige Orientierung annehmen, dass sie abstossende Kräfte zwischen Molekülen bedingt. Derartige Abstossungskräfte sind von Magnus[23] für adsorbierte Kohlensäure an Kohle mit Erfolg angenommen worden.

Stellt man die Gleichung (12) in der Form (13):

$$\Pi(\Omega - B_0) = iRT$$

auf, so wird der Koeffizient i kleiner oder grösser als 1, je nachdem zwischen Molekülen ein Anziehungs- oder Abstossungspotential zur Wirkung kommt. Für den Fall von der adsorbierten Essigsäure an Kohle, ergibt sich i grösser als 1[24]. Dagegen ergibt sich i für den Fall von den adsorbierten Fettsäuren an der Oberfläche des Wassers immer kleiner als 1 und zwar vermindert er sich fast regelmässig mit der Molekulargrösse (Tabelle 2). Der Ausdruck

(21) Tamamushi, Dieses Bulletin, **8** (1933), 120.
(22) Wöhler u. Wenzel, *Kolloid-Z.*, **53** (1930), 273.
(23) Magnus, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **158** (1926), 67.
(24) Tamamushi, Dieses Bulletin, **2** (1927), 299.

$RT\,(1-i)$ stellt dabei das Anziehungspotential dar, das sich dementsprechend mit der Molekulargrösse vermehrt. Über diesen Sachverhalt soll unten etwas näher diskutiert werden.

Man betrachtet hier die langgestalteten Moleküle der Fettsäuren, die ein festes Dipol an der polaren Endgruppe besitzen. Das Kraftpotential zwischen den Molekülen lässt sich als Summe dreier Potentialfunktionen schreiben:

$$E = \pm\varepsilon_s - \varepsilon_D + b(r)\ .$$

Hier stellt ε_s die klassische elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Dipolen dar, diese besteht eigentlich aus zwei Effekten d. h. Orientierungs- und Induktionseffekt. Diese Wechselwirkung könnte anziehend oder abstossend sein, je nachdem die gegenseitige Orientierung der Dipole an der Oberfläche es erfordert, sie ist also mit zwei Vorzeichen versehen worden. Dagegen ist ε_D das Potential der Dispersionskräfte d. h. die quantenmechanische Störung zweiter Ordnung der kurzperiodischen Elektronenbewegung innerhalb der Moleküle[25]. Die Wechselwirkung zwischen den nonpolaren Ketten wäre meistenteils in ihrer Natur der letzte genannte Effekt, der immerhin anziehend wirkt. Schliesslich stellt $b(r)$ die Funktion einer intensiven Abstossung dar, die aber mit dem Abstand plötzlich verschwindet, von deren Effekt man hier absehen könnte. Nun bedingt die parallele Orientierung von Molekülen der Fettsäuren, die weitgehend an der Oberfläche des Wassers demonstriert wurde, zwischen den Ketten immer ein Anziehungspotential, soweit die Ketten ziemlich dicht aneinander gelegt sind. In welchem Sinne aber das Potential zwischen den polaren Köpfen bei gleicher Orientierung von Molekülen wirkt, ist noch fraglich, denn man hat keine genauen Kenntnisse über die gegenseitige Orientierung der Dipolvektoren in Molekülen. Mir scheint es doch angebracht, hier auch zwischen den polaren Köpfen ein Anziehungspotential anzunehmen. Der Grund dafür ist, dass das gesamte Potential für die niedrigsten Glieder der Fettsäuren, bei denen die Wechselwirkung zwischen den Ketten im Vergleich derjenigen zwischen den Köpfen als klein angesehen werden könnte, noch anziehend ausfällt, sofern die adsorbierten Schichten der Gleichung (13) folgen, wobei der Koefflzient i sich kleiner als 1 zeigt.

Ein Anziehungspotential wird ja zwischen den Köpfen z. B. durch eine solche gegenseitige Orientierung der Dipolachsen zur Wirkung kommen, wie Fig. 5 zeigt; jeder Dipol hat also vier Nachbarn und die Dipolachsen sind zueinander mit 45 Grad geneigt, indem zwischen den Dipolen ein Anziehungspotential resultiert. Das Potential zwischen zweien Dipolen wird dann:

(25) London, *Z. Physik*, **63** (1930), 245.

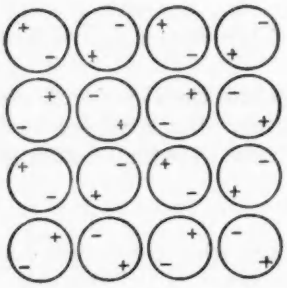


Fig. 5.

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\frac{\mu^2}{r^3},$$

wo μ das Dipolmoment und r den Abstand der Dipolzentren bedeutet.

Ich nehme weiter an, dass nur ein statischer Orientierungseffekt zum Virial beiträgt. Im allgemeinen wird diese Annahme nicht berechtigt werden, aber dies wäre für die niedersten Glieder der Fettsäuren in grober Annäherung gestattet, wo die Dispersionskräfte zwischen den Ketten gegen die statischen Kräfte zwischen den Köpfen übersehen werden könnten. Man könnte demnach folgende Abschätzung durchführen. Die Wechselwirkungsenergie (pro Mol) lässt sich nach (14) schreiben:

$$RT(1-i) = \frac{A}{\Omega} = \frac{N^2\pi kT}{\Omega}\int_{r_0}^{\infty} r(e^{-\frac{E}{kT}}-1)dr$$

$$= \frac{N^2\pi}{2\Omega}\int_{r_0}^{\infty} r^2\frac{\partial E}{\partial r}e^{-\frac{E}{kT}}dr\,.$$

Setzt man hier

$$E = \frac{3}{2}\frac{\mu^2}{r^3}$$

ein, so folgt:

$$RT(1-i) = -\frac{N^2\pi}{2\Omega}\int_{r_0}^{\infty} r^2\frac{9}{2}\frac{\mu^2}{r^4}dr$$

$$= -\frac{9}{4}\frac{N^2\pi\mu^2}{\Omega}\int_{r_0}^{\infty}\frac{dr}{r^2} = \frac{9}{4}\frac{N^2\pi\mu^2}{\Omega r_0}\,.$$

Man nimmt hierbei an:

$$\Omega = Nr_0^2,$$

so ergibt sich:

$$RT(1-i) = \frac{9}{4}\frac{N\pi\mu^2}{r_0^3},$$

oder

$$kT(1-i) = \frac{9}{4}\frac{\pi\mu^2}{r_0^3}.$$

Aus den bekannten Werten von $kT(1-i)$ lässt sich nun μ berechnen, indem man für r_0 einen wahrscheinlichen Wert (5 Å) einsetzt. In Tabelle 3 sind die berechneten Dipolmomente ($\mu_{ber.}$) gezeigt, daneben sind einmal die dielektrisch gemessenen Dipolmomente ($\mu_{diel.}$) und ein anderesmal die aus Daten der Grenzflächenpotential ermittelten Dipolmomente ($\mu_{pot.}$) angegeben.

Die berechneten Momente sind also im Mittelwert etwas zu klein im Vergleich mit den dielektrisch gemessenen, sie sind dagegen etwas zu gross im Vergleich mit aus der Grenzflächenpotential ermittelten. Die Ergebnisse sind aber schliesslich mehr oder weniger zufällig, denn die

Tabelle 3.

Stoff	$\mu_{ber.}$	$\mu_{diel.}$[26]	$\mu_{pot.}$[28]
Essigsäure	0.15×10^{-18}	0.75×10^{-18}	—
Propionsäure	0.33 „	0.63 „	—
Buttersäure	0.49 „	0.66 „	0.306×10^{-18}
i-Valeriansäure	0.57 „	—	0.309 „
Capronsäure	0.71 „	—	0.305 „

gegenseitige Neigung der Dipolachsen bzw. der Zahlenfaktor der Potentialfunktion wurde oben etwas willkürlich angenommen und auch der Induktionseffekt wurde dabei nicht berücksichtigt. Durch die gegenseitige polarisierende Wirkung, die nicht nur zwischen Fettsäure-Dipolen sondern auch zwischen Fettsäure-Dipol und Wasser-Dipol hervortreten soll, wird das eigene Dipolmoment der Fettsäure weitgehend verändert. Ob ist die Ermittelungsmethode des Dipolmomentes mittels den Daten der Grenzflächenpotentiale sachlich noch nicht einwandfrei[27], so bleibt auch die Ermittelung mittels den Daten der Kohäsion nur in grober Annäherung. Immerhin dürften die beiden Methoden in beuzg auf den Mechanismus der Molekularorientierung als fruchtbar angesehen werden[28].

(26) Dipolmoment berechnet als Einfachmolekül. Briegleb, *Z. physik. Chem.*, B, **10** (1930), 205. Neuere Messungen ergaben grössere Momenten: Zahn, *Phys. Rev.*, **37** (1931), 1516; Wilson u. Wenzke, *J. Chem. Physics*, **2** (1934), 546.

(27) Williams u. Vigfusson, *J. Phys. Chem.*, **35** (1931), 345.

(28) Vgl. Rideal, „Surface Chemistry", 2. Aufl. (1930), S. 340.

Die Notwendigkeit, die Dispersionskräfte in Betracht zu ziehen, tritt deutlich hervor, sobald wir bei den höheren Gleider der homologen Säuren ankommen. Die fast regelmässige Steigerung der Kohäsion mit der Molekulargrösse (Tabelle 2) lässt sich nicht verstehen durch den rein elektrostatischen Effekt, der sehr wahrscheinlich für jedes Glied der Säuren beinahe gleich gross bleiben müsste, sondern lässt sich nur verstehen durch den quantenmechanischen Effekt, der sich in seinem Charakter additiv verhält. Nach London[29] wird die Wechselwirkungsenergie zweier unangeregter elementar gebauter Moleküle folgendermassen ausgedrückt:

$$\varepsilon_D = -\frac{3}{4}\frac{h\nu_0\alpha^2}{r^6},$$

wo r den festen Abstand zweier Moleküle, h die Plancksche Konstante, ν_0 die Eigenfrequenz der isolierten Dipole und α die Polarisierbarkeit darstellt. Die Anwendung dieser Attraktionsformel auf die kompliziert gebauten Moleküle wie Kohlenstoffketten könnte aber nur einiger Begrenzung gestattet werden. Die Bedingung $r^3 \gg \alpha$ ist aber hierbei fast ausreichend erfüllt, indem eingesetzt sind: $r = 5\times10^{-8}$ und $\alpha = 10\sim20^{-24}$. Die Notwendigkeit, auf die unterschiedliche Attraktionsfähigkeit der einzelnen Molekülbezirke Rücksicht zu nehmen, ist hier keineswegs zu ignorieren. Aber in roher Abschätzung dürfte doch diese Formel hierfür verwendet werden.

Nun könnte r für jedes Glied der homologen Fettsäuren als gleich gross angenommen werden, ν_0 würde dagegen mit der Kettenlänge abnehmen. Da aber α^2 gleichzeitig schneller zunehmen wird, so würde die Wechselwirkungsenergie im Ganzen mit der Kettenlänge anwachsen. Demnach wäre die Polarisierbarkeit α für den Anwachs der Kohäsionsenergie verantwortlich. Die Polarisierbarkeit berechnet sich nun aus optischen Daten mittels der bekannten Beziehung:

$$\frac{4}{3}\pi\alpha N = \frac{n_\infty^2-1}{n_\infty^2+2}\cdot\frac{M}{\rho}\,(=R_\infty).$$

Die folgende Tabelle gibt R_D (Molarrefraktion für die D-Linie), R_∞ (Molarrefraktion für unendlich lange Wellen) von den normalen homologen Fettsäuren an.

(29) London, *Z. physik. Chem.*, B, **11** (1930), 222.

Tabelle 4[30].

Stoff	Mess. Temp.	R_D	R_∞
Essigsäure	20	12.99	12.8
Propionsäure	20	17.51	17.3
Buttersäure	20	22.16	22.0
Valeriansäure	22	26.82*	26.5*
Capronsäure	20	31.38	31.0
Heptylsäure	20	36.05	35.7
Caprylsäure	21	40.71	40.2
Nonylsäure	22	45.29*	44.9*
Caprinsäure	42	50.05*	49.7*
Undecylsäure	40	54.75*	54.0*
Laurinsäure	55	59.45*	58.8*

In Tabelle 5 ist α im Vergleich der lateralen Kohäsion $RT(1-i)$ (pro Mol) angegeben. Dort sind auch der Siedepunkt (T_s) und die Verdampfungswärme (λ), die mit der Kohäsion in engem Zusammenhang stehen, angezeigt.

Tabelle 5.

Stoff	α	$RT(1-i)$	T_s	λ (bei T_s, kcal.)[31]
Essigsäure	25.4	17.4	118	5.83
Propionsäure	46.5	86.9	141	9.55
Buttersäure	75.2	156	162	10.04
Valeriansäure	108	214	185	10.31
Capronsäure	149	331	205	11.5
Caprylsäure	250	313	237	—
Caprinsäure	384	377	269	—
Laurinsäure	538	446	225 (100 mm.)	—

Man sieht, dass α mit der Molekulargrösse ziemlich rasch und regelmässig anwächst; auch wachsen $RT(1-i)$, T_s und λ, nicht ebenso rasch aber beinahe additiv mit der Molekulargrösse an. Nicht vollkommene

(30) Die Daten mit * sind aus meinen unveröffentlichen Versuchen; die andere sind aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen.

(31) Briegleb, *Z. physik. Chem.*, B, **10** (1930), 205.

Additivität in der Kohäsion und in den damit zusammenhängenden Eigenschaften kommt wahrscheinlich aus dem Umstande, dass die Attraktionsfähigkeit der einzelnen Molekülbezirke verschieden ist. Der Grund des Anwachsens der lateralen Kohäsion mit der Molekulargrösse wird aber im wesentlichen mit Recht im quantenmechanischen Effekt gesucht werden.

Die Existenz der lateralen Zwischenmolekularkräfte scheint bei der Strukturbildung der Adsorptionsschicht eine wichtige Rolle zu spielen. Wenn auch die Schicht nicht so weit verdichtet ist, dass die nonpolaren Ketten dicht aneinander zusammengedrängt sind, so würden sich doch die polaren Köpfe elektrostatisch gegenseitig beeinflussen. Sobald die Schicht genügend verdichtet ist, so kommt das Anziehungspotential zwischen den Ketten zur Wirkung und dadurch entsteht eine dicht zusammengepackte monomolekular orientierte Schicht. Da die Anziehungskräfte zwischen den Ketten mit der Kettenlänge zunehmen, so ist die leichtere Strukturbildung bei den länger gestalteten Molekülen verständlich.

Nach der Adamschen Auffassung[32] über den flüssigausgedehnten Schichten der unlöslichen Fettsäuren ziehen die polaren Köpfe einander an, während sich die Ketten durch die thermische Bewegung auseinanderzutrennen versuchen. Diese Auffassung nähert sich der oben angegebenen Auffassung über adsorbierte Schichten der löslichen Fettsäuren, in der Hinsicht, dass die beiden Auffassungen zwischen den polaren Köpfen ein Anziehungspotential annehmen. In welcher Weise dann das Anziehungspotential zwischen den Köpfen zur Wirkung kommt, darüber denkt Lowry[33], dass die Carboxyl-Gruppen durch die Koordination von H-Atomen aneinander gekettet seien, während ich dabei für das Anziehungspotential geeignete gegenseitige Orientierung von Dipolachsen annehmen möchte. Wenn die Adamsche Auffassung berechtigt wäre, so würde also diese Auffassung dadurch verständlich werden, dass man zwischen den Molekülen zwei Anziehungskräfte, nämlich, 1) die elektrostatischen Kräfte zwischen den polaren Köpfen, und 2) die Dispersionskräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten annimmt, wo die ersten Kräfte, die sich mit dem Abstand wie $1/r^4$ vermindert, länger ausbleibt gegen die thermische Bewegung, als die zweiten, die sich mit dem Abstand wie $1/r^7$ vermindert.

In welchem Grössenverhältnis die beiden Wechselwirkungsenergien bei den Molekülen von einer gegebenen Säure und deren Orientierung stehen, diese Frage wird im allgemeinen nicht leicht beantwortet, denn die

(32) Adam, „The Physics and Chemistry of Surfaces", 1930, S. 75; *Nature*, **126** (1930), 955.

(33) Lowry, *Nature*, **127** (1931), 165.

beiden Energien können ohne Willkür nicht jedes für sich abgeschätzt werden. Es scheint aber angebracht anzunehmen, dass bei gleicher Orientierung die statische Energie für jedes Glied der homologen Säuren beinahe konstant bleibt, während die Dispersionsenergie mit der Kettenlänge anwächst.

Die Grössengrenze der gesamten Kohäsionsenergie könnte noch folgenderweise ermittelt werden. Die adsorbierten Schichten der löslichen Fettsäuren folgen der Beziehung (27):

$$\Pi = kc^{1}j,$$

wo

$$j = 1 - \frac{A}{RT\Omega} + \frac{B_0}{\Omega}$$

ist, und zwar j grösser als 1 ausfällt. Dies bedingt:

$$B_0 > \frac{A}{RT} \quad \text{oder} \quad A < B_0 NkT,$$

soweit A positiv (Anziehungspotential) ist. Setzt man hier für B_0 den Flächenbedarf pro Mol d. h. $6.06 \times 10^{23} \times 24.3 \times 10^{-16}$ und für NkT $6.06 \times 10^{23} \times 4 \times 10^{-14}$ ein, so wird die Bedingung:

$$A < 36 \times 10^{13} \text{ C. G. S. (pro Mol).}$$

Berechnet man nochmals die statische Wechselwirkungsenergie zwischen den Dipolen pro Mol mittels der Beziehung:

$$A = \frac{9}{4} \frac{N^2 \pi \mu^2}{r_0},$$

indem man $r_0 = 5 \times 10^{-8}$ und $\mu = 0.3 \times 10^{-18}$ (ermittelt aus Grenzflächenpotential) ein, so ergibt sich: $A = 5 \times 10^{18}$ C. G. S. Also macht die statische Energie etwa 1/7 der maximalen gesamten Energie aus. Dank diesem Umstand dürften die oben angegebenen Betrachtungen im wesentlichen als berechtigt angesehen werden.

5. Zur Deutung der Traubeschen Regel.

Die Szyszkowskische Formel, die die Abhängigkeit der Oberflächenspannung (σ) von der Konzentration (c) der kapillaraktiven Lösung wiedergibt, lässt sich folgendermassen ausdrücken:

$$\frac{\sigma_M - \sigma_L}{\sigma_M} = \mathfrak{b} \log\left(\frac{c}{\mathfrak{a}} + 1\right), \tag{28}$$

wo $\mathfrak{b}$ und $\mathfrak{a}$ Konstanten sind, und zwar ist $\mathfrak{b}$ von Stoff zu Stoff meist wenig verschieden, während $\mathfrak{a}$ die für die Kapillaraktivität des Stoffes charakteristische Grösse ist. Man bildet die reziproke Konstante $\frac{1}{\mathfrak{a}} = \mathfrak{O}$ und nennt dies die spezifische Kapillaraktivität, und mit Hilfe dieser Konstante kann man die Traubesche Regel zahlenmässig fassen. Bildet man den Quotienten $\frac{\mathfrak{O}_{n+1}}{\mathfrak{O}_n}$ für je zwei aufeinanderfolgende Stoffe einer homologen Reihe, so ist dieser so gut wie konstant und hat einen Wert von ungefähr 3. Die Traubesche Regel lässt sich dann folgenderweise formulieren:

$$\frac{\mathfrak{O}_{n+1}}{\mathfrak{O}_n} = e^{\mathfrak{k}(M_{n+1} - M_n)}, \tag{29}$$

wo $\mathfrak{k}$ eine Konstante und M das Molargewicht ist, und zwei in der homologen Reihe aufeinanderfolgende Stoffe sind mit den Reihenzahlen n und $n+1$ charakterisiert. Nun gilt für sehr kleine adsorbierte Menge die Adsorptionsgleichung (18):

$$\frac{a}{c} = \mathfrak{A} e^{\frac{\varphi}{RT}}.$$

Weiter ist $\frac{a}{c}$ dem $\mathfrak{O}$ proportional, denn bei kleinen Konzentrationen folgt aus der Szyszkowskischen Formel und der Gibbsschen Gleichung folgende Beziehung:

$$\frac{a}{c} = \frac{\mathfrak{b}\sigma_M}{RT} \cdot \frac{1}{\mathfrak{a}} = \frac{\mathfrak{b}\sigma_M}{RT} \mathfrak{O}, \tag{30}$$

wo $\frac{\mathfrak{b}\sigma_M}{RT}$ als eine Konstante betrachtet wird. Dies in Gleichung (18) eingesetzt und die konstanten Grössen zu einer neuen Konstante $\mathfrak{A}'$ vereinigt, ergibt:

$$\mathfrak{O} = \mathfrak{A}' e^{\frac{\varphi}{RT}},$$

und für je zwei aufeinanderfolgende Stoffe einer homologen Reihe:

$$\frac{\mathfrak{O}_{n+1}}{\mathfrak{O}_n} = e^{\frac{1}{RT}(\varphi_{n+1} - \varphi_n)}. \tag{31}$$

Aus Gleichung (29) und (31) folgt:

$$\varphi_{n+1}-\varphi_n = RT\mathfrak{l}(M_{n+1}-M_n)\,. \qquad (32)$$

Die Traubesche Regel besagt also: zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Stoffen einer homologen Reihe besteht ein konstanter Unterschied in den Arbeiten, die erforderlich sind, um ein Mol des Stoffes aus der Oberfläche in die Lösung zu bringen, und zwar wächst diese Arbeit um den konstanten Betrag mit dem Wachsen des Molargewichtes.

Langmuir[34] zog hieraus den Schluss, dass die Ketten der Moleküle flach an der Oberfläche lägen, indem jede neu hinzukommende CH_2-Gruppe den gleichen Betrag an Arbeit wie jede vorangehende beiträgt. Dieser Schluss von Langmuir ist aber neuerdings von Cassel und Formstecher[35] bezweifelt worden. Sie meinen, dass die Moleküle der löslichen Fettsäuren auch in den verdünnten Oberflächen senkrecht zur Oberfläche stehen, und sie deuten die Traubesche Regel, die trotzdem giltig ist, in der Weise dass sie schliessen, dass die Kohlenwasserstoffkette durch die Kohäsionskräfte des Wassers aus dem Innern um so kräftiger herausgedrängt wird, je länger sie ist. Welcher Schluss bei der Betrachtung der verdünnten Oberfläche der Fettsäure-Lösungen zutrifft, scheint aber noch nicht entschieden werden können.

Auch in den Fällen von den adsorbierten Oberflächen zweibasischer Fettsäuren, die von mir[26] untersucht wurden, ist die Traubesche Regel giltig. Dabei ist die flache Lagerung der Kohlenwasserstoffkette höchst wahrscheinlich, da das Molekül an den beiden polaren Endgruppen gleichmässig ins Wasser gezogen wird. Dagegen mag das Molekül einbasischer Säuren auch in verdünnter Oberfläche nicht wagerecht liegen, sondern senkrecht stehen, indem eine hydrophile Gruppe stark ins Wasser hineingezogen wird. Immerhin müsste die Casselsche Deutung über den Mechanismus des Adsorptionsvorganges noch analysiert werden.

Ich werde aber hier nicht auf den Adsorptionsvorgang bei den verdünnten Schichten der einbasischen Säuren eingehen, sondern ich möchte den Fall von ziemlich verdichten Adsorptionsschichten, wo eine senkrechte Stellung der Moleküle von keiner Seite beweifelt wird, betrachten und möchte zeigen, wie auch dabei die Traubesche Regel giltig bleiben kann.

Die Szyszkowskische Formel selbst gibt die empirische Daten über einen grossen Bereich der Konzentrationen gut wieder. Die gleichen Daten werden aber ebenso vorzüglich von der Gleichung (9):

(34) Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **39** (1917), 1886.

(35) Cassel u. Formstecher, *Kolloid-Z.*, **61** (1932), 18. Vgl. auch Freundlich, *Ergebnisse d. exakt. Naturwissenschaften*, **12** (1933), 101.

(36) Tamamushi, loc. cit. (13).

$$\Pi(\Omega - B) = RT\,,$$

oder (13):

$$\Pi(\Omega - B_0) = iRT$$

wiedergegeben, was ich schon im Abschnitt 3 besprochen habe. In Tabelle 1 und 2 sieht man die Werte von β bzw. B und i. Sowohl B als auch i nehmen mit der Molekulargrösse ab, was darauf hindeutet, dass sich die Kohäsionskräfte mit der Molekulargrösse vermehren. Auf jeden Fall ist die Verwendbarkeit dieser Gleichungen (9), (13) für die ziemlich verdichten Schichten ein Beweis der Existenz der Kohäsionskräfte in diesen Schichten.

Nun wird die spezifische Kapillaraktivität auch hierbei durch $\mathfrak{D}$ bezeichnet. Die Beziehung (30), die besagt, dass $\frac{a}{c}$ dem $\mathfrak{D}$ proportional ist, könnte auch hier bei verdichten Schichten ohne weiteres verwendet werden, denn sie bedingt nur, dass die Bulkkonzentration c klein ist und nicht, dass die adsorbierte Menge a klein ist. Stellt man für die adsorbierte Schicht die Zustandsgleichung:

$$\Pi(\Omega - B) = RT$$

auf, so bekommt man die Adsorptionsgleichung (20):

$$\frac{a}{c} = e^{\frac{f(T)}{RT} - 2\frac{B}{\Omega} - \cdots\cdots}$$

Die gesamte Adsorptionsenergie besteht also jetzt aus zwei Teilen: 1) $-\frac{2B}{\Omega}RT$ eine Arbeit, die erforderlich ist, um dicht zusammengepackte Moleküle voneinander zu lösen, 2) $f(T)$ eine Arbeit, die erforderlich ist, um die jetzt durch die erste Arbeit von einander gelösten Moleküle von der Oberfläche zum Innern der Lösung zu bringen. Aus Gleichung (20), (30), und (31) folgt:

$$\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n} = e^{\frac{1}{RT}\{f(T)_{n+1} - f(T)_n\} - 2\{(\frac{B}{\Omega})_{n+1} - (\frac{B}{\Omega})_n\}}\,,$$

oder

$$\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n} = e^{\frac{1}{RT}\{f(T)_{n+1} - f(T)_n\} + \frac{2}{RT}\{(\frac{A}{\Omega})_{n+1} - (\frac{A}{\Omega})_n\}}\,,$$

unter Berücksichtigung von Gleichungen (10), (11):

$$B = B_0 + N\pi\int_{r_0}^{\infty} r(1 - e^{-\frac{E}{kT}})dr\,,$$

$$\frac{B}{\Omega} = \frac{B_0}{\Omega} + \frac{N\pi}{\Omega}\int_{r_0}^{\infty} r(1-e^{-\frac{E}{kT}})dr ,$$

$$-\left(\frac{B}{\Omega}\right)_{n+1}+\left(\frac{B}{\Omega}\right)_n = \left\{\frac{N\pi}{\Omega}\int_{r_0}^{\infty} r(e^{-\frac{E}{kT}}-1)dr\right\}_{n+1}-\left\{\frac{N\pi}{\Omega}\int_{r_0}^{\infty} r(e^{-\frac{E}{kT}}-1)dr\right\}_n$$

$$= \frac{1}{RT}\left\{\left(\frac{A}{\Omega}\right)_{n+1}-\left(\frac{A}{\Omega}\right)_n\right\} .$$

Setzt man hierfür der Einfachheitshalber:

$$f(T)_{n+1}-f(T)_n = f_{n+1}-f_n ,$$

und

$$2\left(\frac{A}{\Omega}\right)_{n+1}-2\left(\frac{A}{\Omega}\right)_n = \psi_{n+1}-\psi_n$$

ein, so ergibt sich:

$$\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n} = e^{\frac{1}{RT}(f_{n+1}-f_n)+\frac{1}{RT}(\psi_{n+1}-\psi_n)} . \qquad (33)$$

Wenn die rechte Seite dieser Beziehung konstant wäre, so würde die Traubesche Regel gelten. Nun ist die Energiedifferenz $f_{n+1}-f_n$ nicht mehr an sich konstant, wie es bei verdünnten Schichten war, und so wäre der Mechanismus des Vorganges verschieden von dem bei verdünnten Schichten, wenn auch die Traubesche Regel hier noch gilt. Die Bedingung, dass:

$$f_{n+1}-f_n+\psi_{n+1}-\psi_n = \text{constans}$$

ist, wäre aber gleichsam durch den folgenden Mechanismus erfüllt, nämlich, dass die Inkonstanz der Differenz der einfachen Adsorptionsenergie $f_{n+1}-f_n$ durch die Inkonstanz der Differenz der Kohäsionsenergie $\psi_{n+1}-\psi_n$ gerade kompensiert werde. Diese Aufstellung wird noch folgenderweise analysiert. Wir betrachten hier die zur Oberfläche senkrecht und aneinander parallel stehenden Moleküle. Wir nehmen an, dass das Potential f_n für jede CH_2-Gruppe nicht gleichwertig ist, sondern dass es sich um einen konstanten Betrag vermindert beim Sinken der Gruppe von der Oberfläche. Setzt man also für die erste CH_2-Gruppe das Potential f, für die zweite $f-\delta f$ usw. an, so wird das Gesamtpotential eines n CH_2-Gruppe haltigen Moleküls:

$$f_n = f + (f - \delta f) + \cdots + \{f - (n-1)\delta f\} ,$$

und das Potential eines $n+1$ CH_2-Gruppe haltigen Moleküls:

$$f_{n+1} = f + (f - \delta f) + \cdots + \{f - (n-1)\delta f\} + (f - n\delta f) .$$

Somit ergibt sich:

$$f_{n+1} - f_n = f - n\delta f . \qquad (34)$$

Die Energiedifferenz zwischen je zwei aufeinander folgenden Molekülen ist also nicht konstant, sondern abhängig vom Wert der Zahl n und zwar nimmt sie mit der Vermehrung der Zahl n ab.

Wir kommen nun bei der Energiedifferenz $\psi_{n+1} - \psi_n$ an. Man nimmt dabei an, dass sich das Kohäsionspotential für jede CH_2-Gruppe bei der Verlängerung der Kette um einen konstanten Betrag vermehrt. Bezeichnet man mit ψ das Potential der ersten CH_2-Gruppe, mit $\psi + \delta\psi$ der zweiten usw., so wird das Gesamtpotential eines n CH_2-Gruppe haltigen Moleküls:

$$\psi_n = \psi + (\psi + \delta\psi) + \cdots + \{\psi + (n-1)\delta\psi\} ,$$

und das Potential eines $n+1$ CH_2-Gruppe haltigen Moleküls:

$$\psi_{n+1} = \psi + (\psi + \delta\psi) + \cdots + \{\psi + (n-1)\delta\psi\} + (\psi + n\delta\psi) .$$

Dabei ist angenommen, dass jede CH_2-Gruppe einzeln den eigenen Anteil zum Gesamtpotential beiträgt. Daraus folgt:

$$\psi_{n+1} - \psi_n = \psi + n\delta\psi . \qquad (35)$$

Dies sagt, dass die Arbeit, die nötig ist, um jede CH_2-Gruppe eines Moleküls gegen die Kohäsion von dem benachbarten Molekül frei zu machen verschieden ist, je nachdem die Gruppe seicht oder tief in der Kettenlänge liegt, und dass die Energiedifferenz zwischen je zwei aufeinanderfolgenden CH_2-Gruppen nicht konstant ist, sondern wächst mit dem sich vergrössernden n an.

Wenn die Bedingungen (34) und (35) erfüllt wären, so würde folgen:

$$f_{n+1} - f_n + \psi_{n+} - \psi_n = f + \psi - n(\delta f - \delta\psi) .$$

Angenommen ist hier noch:

$$\delta f \fallingdotseq \delta\psi ,$$

so wird:

$$f_{n+1}-f_n+\psi_{n+1}-\psi_n = f+\psi = \text{constans}\,.$$

Dies in Gleichung (33) eingesetzt, und wir gelangen:

$$\frac{\mathfrak{D}_{n+1}}{\mathfrak{D}_n} = \text{constans}\,,$$

was die Traubesche Regel wiedergibt.

(Fortsetzung folgt.)

THE FORMATION OF CYCLIC COMPOUNDS FROM DERIVATIVES OF DIPHENYL. PART III. OPTICAL RESOLUTION OF 6-NITRO-6′-ACETAMIDODIPHENIC ACID, AND FORMATION OF 5-NITROPHENANTHRIDONE-4-CARBOXYLIC ACID THEREFROM.

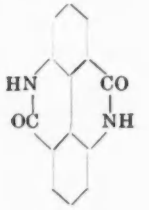
By Shin-ichi SAKO.

Received July 19th, 1934. Published September 28th, 1934.

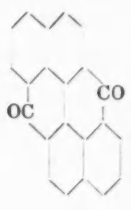
In Parts I[1] and II[2] of this series, an account was given of the experiments showing that, whilst formation of five- or six-membered rings through the 2- and 2′-positions of optically active diphenyl compounds leads always to inactive products, no such disappearance of activity takes place when seven- or eight-membered rings are formed by linking the 2- and 2′-positions. The importance attached to these observations from the point of view of structure of the substances concerned is that they afford very convincing evidence for the coplanar structure of compounds containing five- or six-membered rings on the one hand, and for the non-coplanar structure of such substituted diphenyls and in substances containing seven- or eight-membered rings on the other. It will be noticed that, in the experi-

(1) Sako, *Mem. Coll. Eng., Kyushu Imp. Univ.*, **6** (1932), 263.
(2) Sako, this Bulletin, **9** (1934), 55.

ments referred to above, it is only in the formation of six-membered rings, namely, in that of compounds (I)[3] and (II)[4] from 6,6′-diacetamidodiphenic acid and 2,2′-dicarboxy-1,1′-dinaphthyl respectively, that two rings, one on either side of the diphenyl molecule, are formed, a result which is natural for diphenyl-compounds having such structures as the two just mentioned. The present investigation was instituted with the object of obtaining information regarding a compound which, as in those possessing five-, seven-, or eight-membered rings, has only one six-membered ring formed through the 2- and 2′-positions of 2,2′,6,6′-substituted diphenyl.

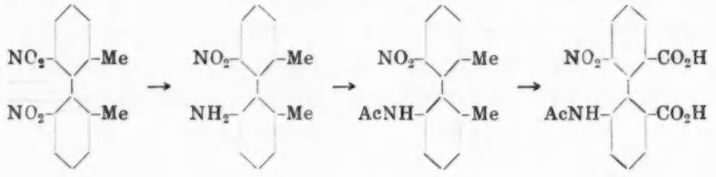


(I)



(II)

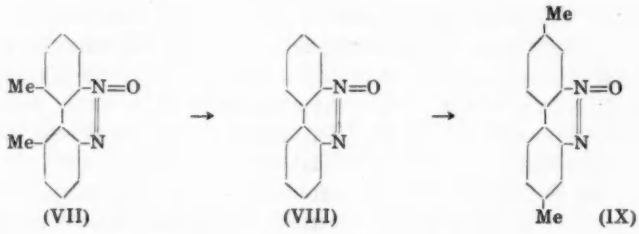
As the compound capable of producing only one six-membered ring, 6-nitro-6′-acetamidodiphenic acid was chosen, which was prepared from 2,2′-dimethyl-6,6′-dinitrodiphenyl by the following series of processes:



(III) (IV) (V) (VI)

The conversion of 2,2′-dimethyl-6,6′-dinitrodiphenyl (III) into 2,2′-dimethyl-6-amino-6′-nitrodiphenyl (IV) has been effected by Angeletti,[5] who used alcoholic ammonium sulphide as the reducing agent. It has now been found that this conversion can be accomplished more conveniently by the use of sodium sulphide in place of ammonium sulphide. However, it should be added that sodium sulphide can act in a way other than the above-mentioned partial reduction which occurs when the reaction is carried out under mild conditions. Under somewhat more drastic conditions, there occurs the formation of a cyclic azoxy-compound, 4,5-dimethyl-phenazone oxide (VII), a reaction which recalls the formation of (VIII) and (IX) from 2,2′-dinitro-diphenyl and 4,4′-dimethyl-2,2′-dinitro-diphenyl respectively under similar circumstances.[6]

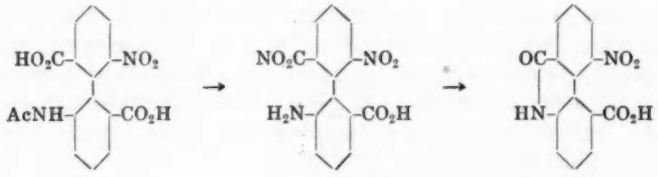
(3) Meisenheimer and Höring, *Ber.*, **60** (1927), 1433.
(4) Kuhn and Albrecht, *Ann.*, **465** (1928), 282.
(5) *Gazz. chim. ital.*, **61** (1931), 651.
(6) Ullmann and Dieterle, *Ber.*, **37** (1904), 23.



(VII) (VIII) (IX)

Attempted resolution of *dl*-6-nitro-6′-acetamidodiphenic acid (VI) with brucine has been fruitless. An almost quantitative resolution, however, has been realized by the use of strychnine, the acid strychnine salt of the *l*-acid and both the acid and neutral strychnine salts of the *d*-acid being obtained easily. The active acids freed from strychnine have $[\alpha]_D = \pm 122.1^0$ in a slightly ammoniacal solution. The ammonium as well as sodium salt of the active acids are stable to heat, but the free acids dissolved in concentrated hydrochloric acid appear to racemize even in the cold.

6-Nitro-6′-acetamidodiphenic acid (VI), on heating with sulphuric acid, yields 4-carboxy-5-nitrophenanthridone (XI). The phenanthridone derivative (XI) produced from the active acids has been found to be optically inactive. It has not been possible to isolate the intermediate amino-acid (X), and yet, compared with the formation of the dilactam (I) from 6,6′-diacetamidodiphenic acid which was stated to take place easily, (VI) is converted into (XI) with greater difficulty.



(VI) (X) (XI)

Since the active forms of 6-nitro-6′-acetamidodiphenic acid do not appear stable in the presence of concentrated hydrochloric acid as already stated, the disappearance of optical activity when the phenanthridone derivative (XI) is formed from the active acids in the presence of concentrated sulphuric acid can scarcely be regarded as providing evidence in favour of the coplanar structure for (XI). Nevertheless, it seems not unreasonable to suppose that this question of structure should depend on the

(7) Kenner and Stubbings, *J. Chem. Soc.*, **119** (1921), 593.

size of two atoms which participate in forming a six-membered ring through the 2- and 2′-positions. If the distance between the centres of two atoms in question is smaller than, or nearly equal to, that of the aromatic carbon atoms (1.45Å), as is the case when the atoms are -C-C-, -C-N-, or -N-N-, etc. as in the compounds (I), (II), (VII), and (XI), such a six-membered ring should be uniplanar, for, if so, there is little or no strain. If, on the other hand, it is much larger than 1.45Å as in -S-S- or -As-As-, etc., it is doubtful whether such a compound has normally a coplanar structure, for, if so, it should be accompanied by the production of strain.

Experimental.

(A) Preparation of *dl*-6-Nitro-6′-acetamidodiphenic acid.

2,2′-Dimethyl-6-amino-6′-nitrodiphenyl (IV). This compound has been obtained by Angeletti[5] by the reduction of 2,2′-dimethyl-6,6′-dinitrodiphenyl with alcoholic ammonium sulphide. The following method, which has been evolved after a large number of comparative experiments, and in which sodium sulphide is employed in place of ammonium sulphide, is not only more convenient but gives a better yield than Angeletti's: a yield of 73 per cent. is obtained by the present method, but 56 per cent. by his method, although allowance has to be made for the unchanged original dinitro-compound which is stated to be recovered to the extent of 33 per cent. by Angeletti's method. Another advantage of the present method is that a large quantity, and indeed any desired amount, of the dinitro-compound can be treated in one experiment with equally good result. The success of the reduction is dependent essentially upon the quantity of the reducing agent and, in a lesser degree, upon temperature, the use of an amount less than given in the direction below leading to incomplete reaction and the use of a more amount at a higher temperature to the production of the cyclic azoxy-compound as described elsewhere.

2,2′-Dimethyl-6,6′-dinitro-diphenyl (136 g.) was dissolved in boiling ethyl alcohol (1300 c.c.) and the solution was allowed to cool. As soon as the temperature reached about 50°C., a solution of $Na_2S.9H_2O$ (240 g.) in water (300 c.c.) previously heated to the same temperature was added with shaking. Some of the separated dinitro-compound disappeared in three to five minutes forming a red solution, meanwhile temperature of the liquid approaching the boiling point of ethyl alcohol. The solution was allowed to stand for an hour or so, at the end of which its temperature was 50°C. Water (450 c.c.) was then added with shaking, when 2,2′-dimethyl-6-amino-6′-nitrodiphenyl began to crystallize at once. The crystals were collected

and washed with a mixture of water and alcohol. The substance weighed 80.5 g. By further dilution of the mother liquor with water (650 c.c.) a second crop melting at 121–123° was obtained, which, on one crystallization from alcohol-water gave a material (9.2 g.) having the same purity as the main crop. The substance thus obtained, as indicated by its melting point (123–124.5°), was almost pure and might be used for further experiments. But it was easily purified by recrystallization from alcohol-water. Then it formed lustrous, yellow, thin plates melting at 124–125° (the m. p. recorded by Angeletti is 122–123°) (Found: C, 69.58; H, 5.87; N, 11.81. Calculated for $C_{14}H_{14}O_2N_2$: C, 69.39; H, 5.83; N, 11.57%). 2,2′-Dimethyl-6-amino-6′-nitrodiphenyl can be distilled under reduced pressure without decomposition.

4,5-Dimethylphenazone oxide (VII). A solution of $Na_2S.9H_2O$ (5.0 g.) in water (3.6 c.c.) was added to a solution of 2,2′-dimethyl-6,6′-dinitrodiphenyl (1.4 g.) in ethyl alcohol (14 c.c.), and the mixture was heated on the boiling water bath. A vigorous reaction occurred. After 45 minutes' heating, water (6.0 c.c.) was added and the turbid mixture thus obtained, on standing, gave crystalline product (0.43 g.) melting at 151–152.5°C. On crystallization from ethyl alcohol (4 c.c.) it formed yellow needles (0.37 g.) melting at 153°C. (Found: C, 74.8; H, 5.4. Calculated for $C_{14}H_{12}ON_2$: C, 75.0; H, 5.4%).

2,2′-Dimethyl-6-nitro-6′-acetamidodiphenyl (V). 2,2′-Dimethyl-6-amino-6′-nitrodiphenyl (9.7 g.) dissolved in benzene was heated with acetic anhydride (4.4 g.) for 30 minutes. The solution was then shaken with a sodium carbonate solution in order to remove acetic acid formed, and after concentrated greatly, left to crystallize. It was often found necessary to inoculate or to scratch the wall of the vessel to start crystallization. The yield was quantitative. The light yellow needles thus obtained, when dried in an air bath at 60°C., used to begin softening at 83°, and to melt completely at 92°. But on rare occasions, it occurred that they melted sharply at 103–104°C. after the same treatment. The analysis of the lower melting substance indicated that there was one molecule of benzene for two molecules of the acetyl-compound (Found: C, 70.2; H, 6.1. Calculated for $C_{42}H_{42}O_6N_4$: C, 70.6; H, 5.9%). The higher melting form was found to be free from benzene (Found: C, 67.8; H, 5.8; N, 10.1. Calculated for $C_{16}H_{16}O_3N_2$: C, 67.6; H, 5.6; N, 9.9%). The melting point of the lower melting substance did not change after months' standing at ordinary temperature, which showed that the benzene was firmly held. But on keeping it for some time at 80°C., the solvent was removed, the higher melting substance being obtained. A strange incident observed in this connection was that, when the crystals, just after separated from the mother liquor,

were devided into two portions, one half was dried at 60°C. and the other preserved in a vacuum desiccator (4 mm.) at room temperature, it was found that the former, as usual, had m.p. 92°C., while the latter melted sharply at 103–104°C. This phenomenon, however, was not always observed.

dl-6-Nitro-6′-acetamidodiphenic acid (VI). A suspension of 2,2′-dimethyl-6-nitro-6′-acetamidodiphenyl (14.5 g.) in a solution of potassium permanganate (46.0 g.) and crystalline magnesium sulphate (33.0 g.) in water (2000 c.c.) was heated on the boiling water bath with efficient agitation for 2.5 to 3.0 hours, at the end of which the colour of the permaganate disappeared. (When heated without agitation, some of the original compound remained unchanged even after 10 hours, when the permanganate was consumed. Further, when the oxidation was effected by heating over a wire gauze, a trace of the phenanthridone derivative (XI) was produced, an impurity difficult to remove in the later purification work.) The reaction mixture was then cooled, filtered, and the filtrate greatly concentrated in vacuo. After treated with animal charcoal the clear solution was acidified with 50 per cent. sulphuric acid (30 c.c.). The greater part of the product separated at once as an oil which slowly crystallized. The mixture was cooled in ice water for two hours and the solidified mass was collected. For purification, the crude product (15.3 g.) was dissolved in acetone (50.0 c.c.), filtered if necessary, and the solution was mixed with an equal volume of chloroform. Crystallization commenced at once, but it took a long time to complete separation. Thus, almost pure light yellow crystals (13.3 g.) was obtained, but they were once recrystallized from acetone alone. The substance decomposed at 227°C. with darkening after sintering at about 130°C. (Found : C, 55.0 ; H, 3.9 ; N, 8.2. Calculated for $O_{16}H_{12}O_7N_2$: C, 55.8 ; H, 3.5 ; N, 8.1%). The *dl*-acid in the purest state, which was obtained from the purified strychinine salts, decomposed however at 229°C. after softening at about 130°C. It is easily soluble in methyl and ethyl alcohols, less so in acetone, and insoble in chloroform and benzene. It is sparingly soluble in cold water. In boiling water, it is converted though very slowly, into 4-carboxy-5-nitrophenanthridone. This conversion is accelerated by the presence of strong inorganic acids.

(B) **Resolution of *dl*-6-Nitro-6′-acetamidodiphenic acid (VI), and its Conversion into 5-Nitrophenanthridone-4-carboxylic Acid (XI).** Attempts to resolve *dl*-6-nitro-6′-acetamidodiphenic acid with brucine have not been successful. An easy resolution, however, has been accomplished through the strychnine salts.

Acid Strychnine l-6-nitro-6′-acetamidodiphenate. A hot solution of strychnine (6.68 g.) in chloroform (40 c.c.) was added to a boiling solution of

dl-6-nitro-6′-acetamidodiphenic acid (6.88 g.) in methanol (280 c.c.) and the resulting solution was heated under reflux for 1.0 to 1.5 hours. The acid strychnine *l*-6-nitro-6′-acetamidodiphenate usually began to appear as yellow needles after 20 to 40 minutes' heating. Most of the salt separated while heating, but it was allowed to stand overnight to complete crystallization. As the yellow needles are very difficultly soluble in cold methanol, the *l*-acid present could be separated almost completely in this form, which, after being filtered, could be thoroughly washed with the solvent. (The mother liquor obtained here was used for the separation of the strychnine salts of the *d*-acid as described later.) The yellow needles obtained in this way were found to be so pure that further purification was unnecessary. No change was observed in the melting point (273° with decomposition), in the analytical results, and in the rotation before and after recrystallization from methanol (Found: C, 66.1; H, 5.8; N, 8.4. Calculated for $C_{16}H_{12}O_7N_2 \cdot C_{21}H_{22}O_2N_2$: C, 65.5; H, 5.0; N, 8.3%. Rotation: 0.0226 g. of the substance made up to 15 c.c. with methanol gave $\alpha_D^{20} = -0.22°$ for $l = 2$, hence $[\alpha]_D^{20} = -73.0°$). To dissolve one gram of the acid strychnine salt of the *l*-acid, it is necessary to boil it with 300 c.c. of methanol for a considerable time. The yellow needles dried in the desiccator somewhat gain weight on exposure to the moist air.

Acid Strychnine d-6-Nitro-6′-acetamidodiphenate. This salt was obtained by concentrating the mother liquor separated from the yellow needles of the acid strychnine salt of the *l*-acid described above. It was often found necessary to inoculate or to scratch the wall of the vessel to start crystallization. It separated usually as crystals free from methanol, but occasionally it happened that crystals containing one molecule of the solvent was formed, which almost completely melted at 175°, where the other showed no change. Both were decomposed, however, at the same temperature, 263°C. They were both nearly colourless, a property in which they differ from the distinctly yellow salt of the *l*-acid. The separation of the acid strychnine salt of the *d*-acid from a methyl alcoholic solution was so sluggish that it was not complete even after leaving overnight, but by evaporation of the solvent on the water bath a greatly supersaturated solution could be obtained, from which the major part of the salt separated fairly quickly on cooling. Crystallized in this way, it formed clusters of almost colourless plates containing no methanol. (The methanol containing substance lost 4.7 per cent. in weight at 80°. Calculated for $C_{28}H_{34}O_9N_4 \cdot CH_3OH$: CH_3OH, 4.5%. Found for methanol-free substance: C, 65.8; H, 5.6. Calculated for $C_{28}H_{34}O_9N_4$: C, 65.5; H, 5.4%. Rotation: 0.0678 g. of substance not containing methanol made up to 15 c.c. with methanol gave $\alpha_D^{20} = +0.33°$ for $l = 2$; hence $[\alpha]_D^{21} = +36.5°$.)

Neutral Strychnine d-6-Nitro-6'-acetamidodiphenate. As stated above, the crystallization of the acid strychnine salt of the *d*-acid from the methyl alcoholic mother liquor is very sluggish and, moreover, incomplete, a rather large loss of the material being caused. On the other hand, the neutral strychnine salt of the *d*-acid separates from methanol more completely and more quickly, and, therefore, it is better to isolate the *d*-acid in this form. For this purpose, the boiling methyl alcoholic solution (the filtrate separated from the *l*-acid salt) containing the acid strychnine salt of the *d*-acid was treated with a solution of the required quantity of strychnine in chloroform, and the resulting solution concentrated into one-third the original bulk. On cooling, the neutral salt of the *d*-acid appeared in colourless, voluminous needles. In this way, from 6.88 g. of the *dl*-acid, 9.0 g. of neutral strychnine salt was obtained. One recrystallization from methanol (90 c.c.) sufficed to obtain the salt in pure state. It melted at 175° almost completely and decomposed slowly at 207°. It had two molecules of methanol removable by heating at 80°C. (The substance lost 6.2 per cent. in weight at 80°C. Calculated for $C_{58}H_{56}O_{11}N_6 \cdot 2CH_3OH$: CH_3OH, 6.0%. Found for methanol-free substance: C, 68.3; H, 6.1. Calculated for $C_{58}H_{56}O_{11}N_6$: C, 68.8; H, 5.5%. Rotation: 0.1012 g. of substance freed from methanol made up to 15 c.c. with methanol gave $\alpha_D^{20} = +0.16°$ for $l = 2$; hence $[\alpha]_D^{20} = +11.9°$.)

d- and l-6-Nitro-6'-acetamidodiphenic acids. A mixture of 0.1695 g. of the acid strychnine *d*(or *l*)-6-nitro-6'-acetamidodiphenate (corresponding to 0.0860 g. of the free acid) and a slight excess of ammonia was shaken repeatedly with chloroform until the solution was free from strychnine, and the solution was diluted up to 15 c.c. with water. It had $\alpha_D = \pm 1.40°$ for $l = 2$; hence $[\alpha]_D = \pm 122.1°$. The neutral strychnine salt of the *d*-acid (0.1012 g. which contain 0.0344 g. of the free acid) was treated in the same way with aqueous ammonia and chloroform. The solution made up to 15 c.c. gave $\alpha_D = +0.56°$ for $l = 2$; hence $[\alpha]_D = +122.1°$.

The rotation of the active acids had to be examined in the way described above because of the difficulty in isolating the active forms in pure crystalline state. Unlike the *dl*-form, the active forms are very soluble in water and, moreover, when forced to separate from a solution, they tend to form an oil which crystallizes with difficulty. These properties rendered the isolation of the active acids in pure state impossible. Thus, for instance, when a concentrated aqueous solution of the ammonium salt of the active acid, obtained by shaking the strychnine salt with ammonia and chloroform, was acidified with a large quantity of sulphuric acid, only a small portion of the active acid crystallized, which, for the above-mentioned reasons, could not be purified by crystallization.

The decomposition of the ammonium salt of the *l*-acid, obtained by drying its aqueous solution in vacuo, with the calculated amount of oxalic acid in acetone met with rather better success. On mixing an acetone solution of oxalic acid with that of the ammonium salt of the *l*-acid, ammonium oxalate separated, which was filtered off. The filtrate, on concentration followed by addition of chloroform, deposited a small quantity of an oil which, on being left overnight, formed light yellow thin needles (resembling the *dl*-acid in colour) melting at 93°C. with slight decomposition after softening at 85°C. It was readily soluble in acetone and methanol and insoluble in chloroform. It was not quite pure as indicated by the rotation (0.0344 g. of substance made up to 15 c.c. with methanol gave $\alpha_D = -0.33°$ for $l = 2$, while α_D for the *l*-acid, calculated from those of the three strychnine salts obtained under the same conditions as already described, is $-0.50°$). The yield of the crystals, 17 per cent. of the theoretical, proved, however, to be too small for purification, and the matter was no further pursued.

The active acid appeared to racemize easily in concentrated hydrochloric acid at low temperatures. When a solution of the ammonium salt of the *d*-acid in 5 c.c. of water, obtained from the neutral strychnine salt (3.0 g.), was saturated with hydrogen chloride in a freezing mixture bath, ammonium chloride (0.2 g.) separated first. On filtration, the hitherto yellow solution suddenly turned brown in colour, a small quantity of brownish crystals separating. The brown colour, however, disappeared after a time. Evidently, this must have been the indication that at least a part of the substance had racemized, for the crystals (0.30 g.) collected after some time had α_D in methanol about one-fourth the value expected. The aqueous solution of the ammonium salt of the active acid is stable to heat, no change in optical activity being observed by heating on the water bath for a long time.

5-Nitrophenanthridone-4-carboxylic acid (XI). This substance is produced by heating 6-nitro-6′-acetamidodiphenic acid with sulphuric acid. This change takes place, though not without difficulty, even when an aqueous solution of the diphenic acid derivative is boiled over a free flame in absence of mineral acids. Still, in order to complete the change, the nitroacetamidodiphenic acid has to be heated for a long time with concentrated sulphuric acid. Thus, for instance, when a solution of the diphenic acid derivative in 75 per cent. sulphuric acid was heated on the boiling water bath the crystalline phenanthridone derivative commenced to separate in 30 minutes, but the crystals increased very slowly and the reaction was not complete after 7 hours' heating.

The best yield of the phenanthridone derivative was obtained as follows: a solution of 6-nitro-6′-acetamidodiphenic acid (0.69 g.) in concentrated sulphuric acid (5 c.c.) was heated on the boiling water bath for 8

hours. It was then cooled, diluted with 3.5 c.c. of water (this caused the product to precipitate), and heated again at 100°C. for an hour. After cooling, the yellow powdery crystals were filtered, and washed first with water and then with acetone. The compound does not melt at 330°C. The yield was 0.54 g. or 94.7 per cent. of the theoretical (Found: N, 9.6. Calculated for $C_{14}H_8O_5N_2$: N, 9.8%). It is insoluble or practically insoluble in usual organic solvents. It dissolves sparingly when boiled with nitrobenzene but the solution darkens at the same time. It is soluble in concentrated sulphuric acid and in alkali or sodium carbonate solution. These solutions become gradually dark on standing.

5-nitrophenanthridone-4-carboxylic acid produced from the active 6-nitro-6′-acetamidodiphenic acids was optically inactive.

Chemistry Department, Faculty of Engineering,
Kyushu Imperial University, Fukuoka.

LIESEGANG'S STRATIFICATION DEVELOPED IN THE DIATOMACEOUS GYTTIA FROM LAKE HARUNA, AND PROBLEMS RELATED TO IT.

By Ken SUGAWARA.

Received July 20th, 1934. Published September 28th, 1934.

Deposits were sampled from Lake Haruna by S. Yoshimura in June, 1932. They were charged in several glass tubes and kept in his laboratory with cork lids. In the course of one year, a series of reddish brown stripes developed in one of these tubes along the glass wall from the surface towards the bottom (Fig. 1). At a glance, they remind of Liesegang's stratification. After the statement of Yoshimura, the stratification had been developed to some extent in March 1933 and it seems to have grown in number downwards thereafter. The author confirmed that this was actually Liesegang's stratification by the measurement of the distance between two succeeding stripes and by the determination of their chemical composition.

The results of the measurement of the distances between succeeding stripes are given in Table 1. In the upper part, the stripes are so densely crowded that they massed into an evenly reddish brown zone and individuals are not able to be discriminated. This part is followed by a series of 16

Fig. 1.

distinct stripes. The distance between two consecutive stripes grows as the stripes go downwards. This is what is observed in typical Liesegang's stratification. But there are two irregularities: One lies in that the distance, which grows downwards to the 7th stripes in the section (a), and to the 8th in the section (b), is abruptly somewhat shortened at the succeeding one or two intervals while it continues to grow larger again. The cause of this irregularity is not certain, but it might be attributed to some change of the surrounding condition in the course of the development. The second irregularity is the development of the

Table 1.

	Section a		Section b	
No. of stripe	Depth mm.	Dist. betw. consec. str.	Depth mm.	Dist. betw. consec. str.
I	3.3			
		0.5		
II	3.8			
		0.4		
III	4.2			
		0.4		
IV	4.6		5.0	
		0.4		0.4
V	5.0		5.4	
		0.5		0.5
VI	5.5		5.9	
		0.6		0.5
VII	6.1		6.4	
		0.5		0.6
VIII	6.6		7.0	
		0.4		0.4
IX	7.0		7.4	
		0.4		0.4
X	7.4		7.8	
		0.5		0.6
XI	7.9		8.4	
		0.6		0.3
XII			8.7	0.6
				0.3
XIII	8.5		9.0	
		0.7		0.7
XIV	9.2		9.7	
		0.7		0.5
XV			10.2	0.8
				0.3
XVI	9.9		10.5	

12th and 15th stripes which appear only in section (b), and disappear on the way from the section (b) to (a). Were these two stripes not present, the distance between two succeeding stripes would grow in (b) as regularly as in (a). These two irregular stripes might be independent in their origin of the other ones and they might have been developed secondarily after the completion of the main series. This is what is the case very often in actual Liesegang's stratification. However, as we know nothing about the sequence of the formation of the stripes, this way of interpretation cannot positively be sustained.

As to the comparison of the chemical composition at different parts of the sample, the author performed at first a complete analysis of the lake deposits, results of which are given in Table 2. Then the determination of the content of iron was carried out in three different parts of the sample i.e. in the reddish brown stripes, in the intermediate grey layer, and in the

Table 2.

Chemical composition of the deposits dried at 110°C.	
Loss of ignition	16.97%
SiO_2	62.90
Al_2O_3 } Fe_2O_3 }	15.12
(Fe_2O_3)	(3.36)*
Mn_2O_5	0.91
CaO	2.64
MgO	0.03
(P_2O_5)	(0.40)*
	98.97
* determined colorimetrically	

Table 3.

Distribution of iron in the material dried at 110°C.	
	Fe_2O_3
Stripe	10.6%
Intermediate layer	5.6%
Lowest portion with no stripe	1.3%
The iron content was determined colorimetrically	

lowest part where the stratification did not occur, the results of which are given in Table 3. The iron content is 10.6 per cent. in the stripe, 5.6 per cent. in the intermediate layer, and only 1.3 per cent. in the lowest part without stripes, while 3.36 per cent. in the complete anaysis, this value lying within the above three. From above analyses, it is obvious that the stripes are mainly composed of iron, which was precipitated presumably in the form of its hydroxide by the reaction between ferrous ion (which was in dissolved state beforehand in the capillary water of the deposits), and the aerial oxygen (which diffused in from the opening of the tube).

The peculiarity of the author's sample lies in that the formation of stripes is due to the oxidation by dissolved gas and in that the medium, in which the reaction occurred, is silicious deposits. In fact, as shown in

Microscopic photograph of the diatomaceous gyttia from Lake Haruna.

Fig. 2.

Fig. 2, the deposits are a typical diatomaceous gyttia with little contamination, and it seems by its highly developed capillarity to make the diffusion of dissolved gas and ion easy.

As to the mechanism of the development of the stratification little can be told because of the shortage of the facts observed. But taking in consideration that the medium is neutral in reaction and that there is little phosphate, it is probable that at least the greater part of the oxidized iron was coagulated as hydroxide and not as phosphate as it might be the case when the phosphate content were rich.

Now some geological and limnological problems, which are closely related to the stratification dealt above, will be depicted.

1) It is not rare to find examples of a geological specimen which bears a stratification resembling exactly that of Liesegang. But many cases of such a stratification are not accepted as true Liesegang's stratification. They are, except a few examples of igneous rocks such as some species of agate or malachite, mainly developed through the periodic alternation of

sedimenting materials of different natures (such being often the case in examples of sedimentary rocks).

Now in spite of this general scheme, there is one example of sandstone from Münzenberg whose stratification was interpreted as true Liesegang's one by Liesegang[1] himself in 1914 with the following description: "Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, dass es (Eisenhydroxyd, das verschieden dehydriert) vorher einmal in anderer chemischen Verbindung in gleichmässiger Verteilung darin (im Sandboden) vorhanden war. Eine Zeitlang war diese Zone durch überlagernde andere Schichte der Einwirkung der Atmosphärilien entzogen. ..... Als durch spätere geologische Vorgänge die überlagernden Schichten wieder abgetragen wurden, drangen Sauerstoff, ... von der freien Oberfläche ..... Dabei wurde das Eisen intermediär gelöst; entweder als Ferrosulfat oder als Eisenbikarbonat. Das nachdringende Ueberschuss der Atmosphärilien verwandelte letztere wieder in unlösliches Eisenhydroxyd." Now when we compare this course of formation of the stratification in Liesegang's sandstone, which is practically based upon his speculation, with that of the example from Lake Haruna, which was established actually half in vitro, both agree in their general scheme, while there is an important difference in nature that, even if the author's example be compacted, it would turn out into a clay-slate-like specimen and not into a sandstone. Anyhow, this agreement may be accepted to be an evidence which strengthens the conviction that true Liesegang's stratification can be formed in natural sedimentary rocks.

2) The second question deals with stratifications which are *to be* found in lake deposits.

After the current opinions, there are two kinds of ways in which a stratification is developed in lake deposits. One is that in which changes of surrounding geological or climatic conditions in a long duration bring forth corresponding changes in the nature of sedimenting materials, and thus a vertical stratification is developed in deposits. The other is that in which the seasonal variation of planctic lives in the lake causes a corresponding variation of sedimenting materials and a vertical stratification is produced, where the portion between two succeeding layers of the same nature corresponds to one year sedimentation. The first example of the stratification of the latter type was given by F. Nipkow[2] in 1920 in the deposits of Lake Zürich, which provoked the interest of limnologists with the result that nowadays it is a prevailing tendency to attribute every fine stratification met with to the latter type without enough inspection.

(1) R Liesegang, *Kolloid-Z.*, **16** (1914), 21–22.
(2) F. Nipkow, *Zeitschrift für Hydrologie*, **4** (1927), 107–143.

Now the author points out other two possible ways in which a stratification can be developed. One is that in which true Liesegang's stratification is developed. Could changes take place in the actual bottom of a lake, as they did in vitro, it is very promising to find Liesegang's stratification in lake deposits. And a lake bears very often the conditions, which favour such changes to take place. For instance, in a large number of lakes in temperate zone, the period of circulation alternates with that of stagnation. In the latter period, which occurs from spring to summer, a high reduction potential is developed in the bottom layer, because of the limited supply of oxygen, and the ferric iron in deposits is easily reduced to diffusible ferrous one. Now the period of circulation, which occurs from autumn to winter, succeeds, in which the surface water, rich in oxygen gets to the bottom and oxygen may diffuse from the surface of the reduced deposits, as it did in the glass tube. Thus the bottom of some lakes bears conditions, which favour the development of true Liesegang's stratification, and this is why the author claims Lies gang's stratification as the third possible type of stratifications in lake deposits.

The fourth stratification type of lake deposits is also thinkable. Such a view is based upon the above observation that the diffusible iron is heavily adsorbed on the surface of the deposited one and the iron, which was evenly distributed beforehand, is now concentrated locally at a particular point, where it is precipitated by oxidation (see Table 3).

Thus, in the period of circulation, as the iron, present on the deposits surface, is oxidized and precipitated there, ferrous iron moves by diffusion from deeper layer towards the surface to be accumulated there.

In consequence, be such a sequence of changes regularly repeated, it is highly possible that an annual stratification is developed in which layers rich and poor in iron alternate and to which the author gives the name "the fourth possible type of stratification in deposits".

Finally it must be remarked also that there exist moments which act negatively upon the formation of these stratifications or act destructively upon the stratifications once developed. As an example of the former moment, the so-called "Mikroschichtung" may be mentioned, and as that of the latter the movement of some of benthoic animals in the deposits. Such circumstances might be given as the answer why it is not so easy to find examples of the stratifications discussed above.

3) The final problem is related to the redissolution of precipitated iron. As to its fate, iron differs from other elements in lake deposits in that it is favoured to be accumulated upon the surface of deposits as stated above.

There is another important difference between them. The iron, which is accumulated upon the surface as mentioned above, tends to be reduced into

soluble state in the next period of stagnation, and its considerable portion, at least, may go into solution in the overlying water to be carried back to the main water due to current in the subsequent period of circulation. Thus a well-schemed cycle of iron is developed in a lake (Fig. 3).

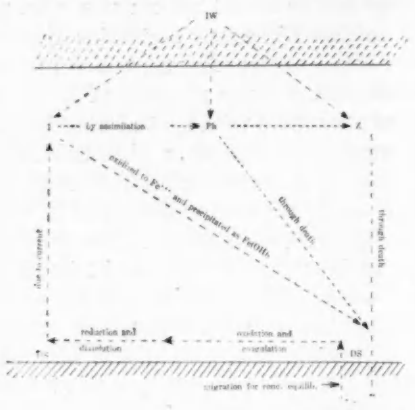


Fig. 3.

It is generally accepted that influent waters are the main supply of nourishment for lives in a lake. As to iron, however, as it is evident from its cycle established above, it can not be forgotten that deposits play an important rôle as another source of its supply. The iron, carried continuously in a lake by influent waters, may be once separated as deposits from hydrosphere, but its considerable portion is carried back into the water bosom through redissolution. Thus it results in that the content of iron in lake water becomes larger and larger as ages elapse.

Such a view that deposits are an important supply of iron to the lake water, was already advocated by many authors. Really S. Yoshimura[3] observed that the tropholytic zone of pond Takasukanuma increases in content of iron much towards the beginning of the period of circulation. This increase can be interpreted only by supposing that its main source lies in bottom deposits, because the computed amount of iron, carried in by influent water, does not suffice for the large amount observed.

Thus above reasoning of the author is hoped to be accepted as *one* concrete support for the view of these predecessors regarding the source of iron in lake waters.

Summary.

(1) An example of Liesegang's stratification of ferric hydroxide is given, which was formed half experimentally in the medium of diatomaceous gyttia from Lake Haruna.

(3) S. Yoshimura, *Jap. J. Geol. & Geogr.*, **8** (1931), 269–279.

(2) An evidence is given which strengthens the conviction that true Liesegang's stratifications can be found in natural sedimentary rocks.

(3) It is pointed out that there are two kinds of ways possible, besides those hitherto established, in which stratifications are developed in lake deposits.

(4) The cycle of iron in a lake is dealt, and a reasoning is given, which supports the view that a considerable portion of the deposited iron is redissolved and is carried back to the main water.

Chemical Laboratory, Tokyo High School.

THE COLLOIDAL BEHAVIOUR OF SERICIN. V.*

By Hideo KANEKO.

Received January 26th, 1934. Published September 28th, 1934.

Sec. XV. The Gelatinization of the Sericin Solution.

A very striking property of certain protein solutions is that they can be transformed into gels. Bogue[49] assumes that gelatin molecules have tendency to adhere to form long chains, that hydration of these chains takes place, and that when a sufficiently high proportion of water passes from the solution into the threads, gel formation occurs.

One of the chief characteristics of sericin is its power of producing a heat-reversible gel. Silberman states in his book, "Eine sechsprozentige Lösung erstarrt beim Erkalten gallertartig, obwohl sie bereits bei einem Gehalt von 1% gelatiniert. Die Erstarrungsfähigkeit wird indessen durch langes Kochen aufgehoben."

On cooling a moderately strong sol of sericin, it sets to a jelly, which is reconverted into sol on warming. This change does not take place at a definite temperature, for the process is continuous as is shown by the cooling curve. Agglomeration is negligible in comparison with the degree of hydration of sericin micellæ, so it is apt to form a clear jelly.

* Continued from p. 352 of this volume.

(49) Bogue, *J. Am. Chem. Soc.*, **44** (1922), 1343.

On adding some electrolytes it forms an opaque cloudy jelly, for its agglomeration is raised by it. This gelatinization may be due to increase of its hydration following the decrease of charge on sericin micellæ.

The sericin sol obtained from cocoons having good "kaijo" forms a jelly more easily than that obtained from cocoons having bad "kaijo." This may be due to the difference in hydration and form of sericin micellæ. The nonspherical colloid particles are, in general, apt to gelatinize more easily than the spherical[50].

(1) **Effect of Concentration of Sericin on Gelatinization.** A gelatin sol of 0.25 per cent. does not gelatinize at room temperature. In 1929 S. Bito and N. Oku[51] found that the sericin solution of 0.1 per cent. can form gel after a considerably long time at room temperature and that the sol-gel transformation is reversible. I measured the degree of gelatinization of sericin solutions by the angle of inclination of the test tube containing the sericin gel just when the surface was observed to move, and by the height of liquid raised in a capillary tube having an inner diameter of 0.18 mm. when the end of the capillary tube was brought in contact with the surface of the gel. The results are shown in Table 76.

Table 76. For good "kaijo" (at 15°C.)

Conc. of sericin (%)	Angle of inclination of the test tube (degree)		Height of liquid in the capillary tube (mm.)	
	2 hr. later	18 hr. later	2 hr. later	18 hr. later
0.88	91	above 90	2.0	1.8
0.73	70	,, 90	2.1	2.0
0.66	62	94	2.1	2.0
0.58	50	84	2.2	2.1
0.44	35	63	2.4	2.3
0.35	23	50	2.6	2.5
0.29	20	41	2.7	2.7
0.176	20	23	3.1	3.0
0.088	20	20	3.3	3.2

The rate of gelatinization of the sericin solution depends on the *p*H value of the medium. At the isoelectric point of sericin, the solution tends to set into a gel easily, for the charge on the sericin particle is the least. The influence of *p*H on the gelatinization of the sericin sol is shown in Fig. 34.

(50) S. Praksh, *J. Ind. Chem. Soc.*, **9** (1932), 193.
(51) S. Bito and M. Oku, *Reports Gunze Phys. Chem. Lab.*, 1929, No. 4, 10.

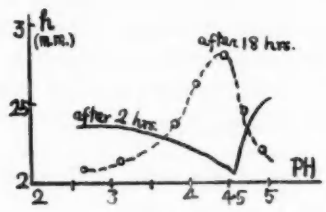


Fig. 34.

The height of liquid raised in the capillary tube was minimum near *p*H 4.5 after two hours; so *p*H 4.5 may correspond to the isoelectric point of sericin. When the rate of gelatinization becomes greater, the cloudy, milky gel sets and easily a syneresis takes place in the range of *p*H 3.5–4.8. So the height of liquid had a maximum value near the isoelectric point of sericin because of syneresis developed after 18 hours.

(2) **The Change in *p*H during the Gelatinization.** During gelatinization, the *p*H of the sericin solution generally increased at first, reaching a maximum point after a few hours, then fell gradually, and a syneresis took place (Table 77 and Fig. 35).

Table 77.

1.18% (Good " kaijo "), 18°C.

Time	*p*H	
30 min.	5.61	
60 ,,	5.71	
90 ,,	5.80	(greatly gelatinizes)
120 ,,	5.84	
180 ,,	5.67	
300 ,,	5.16	
360 ,,	5.10	
30 hr.	4.41	(syneresis)
48 ,,	4.19	

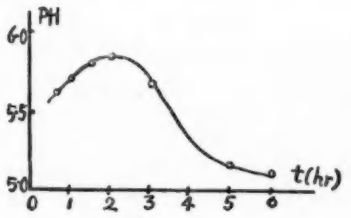


Fig. 35.

(3) **Effect of Time of Heating on Gelatinization.** Prolonged heating at 100°C. caused lowering of viscosity, gradual loss of sensitiveness to electrolytes, and an increase in cataphoretic velocity. At the same time the solution became clear gradually and refused to gelatinize again at room temperature. These may be due to the disintegration of sericin micellæ into smaller units and the decrease in their hydration.

It is obvious that *p*H of the sericin gel increases with increasing time of heating, and that longer time is necessary to form a stiff gel.

(4) **Effect of Ultra-Violet Ray on the Sericin Gel.** On exposing a sericin solution to ultra-violet ray radiated from a mercury lamp, it became remarkably clear, and its viscosity diminished, and further difficulty in gelatinization was caused by heat. The cause may be attributed to the decrease of the size and hydration of sericin particles.

(5) **Cooling Curve of the Sericin Gel.** I cooled down the sericin sol from 80°C. in a cooling apparatus and obtained a cooling curve following Fisher's formula :

$$\log (T-T_e) = \log (T_a-T_e)-at,$$

where T_a, T_e and T are respectively initial, end, and arbitry temperatures, and a is constant for sol or gel.

It is clear that $\log (T-T_e)$ is a linear function of time t. But in the case of transformation from sol into gel, the heat of gelatinization is evolved, so the cooling curve shows a sudden change at about 50°C. (Table 78 and Fig. 36).

Table 78.

Conc. %	Temp. at B
0.80	43.2
0.85	46.6
0.91	50.1
1.02	55.6

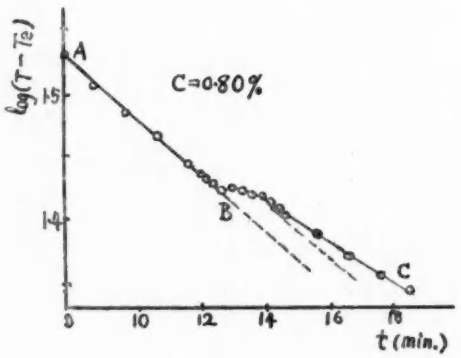


Fig. 36.

The temperature of the sudden change was raised with increasing concentration of the sericin solution. And in low concentrations the temperature, at which the cooling curve bent, was proportional to the concentration of the sericin sol, and the sericin solution might be able to set to a gel at temperatures from 40°C. to 50°C. after a long time. Near this point the variation of the surface tension of the sericin solution with time of standing was very remarkable as already stated.

The values of constant a are on an average 0.022 for the sericin sol and 0.0195 for the sericin gel. The constant a is equal to $E/C\rho$, where E is a cooling factor, C and ρ are respectively the specific heat and the density of sericin.

So I can presume that the conductivity of heat in the sericin sol is greater than that in the sericin gel. If the specific heat of the sericin gel be 0.389, that of the sericin sol may be 0.350.

(6) **Effect of Temperature on the Setting of Gel.** On standing at various temperatures for two hours, sericin solutions gave the results shown in Table 79 in gelatinization.

Table 79. [Cf. (1) of this Section.]

Temp. (C.)	19	30	40	50	60	70
Angle of inclination of the test tube (degree)	180	180	180	165	90	70
Height of liquid in the capillary tube (mm.)	2.0	2.05	2.05	2.15	2.5	2.6

Near the temperature 55°C., the angle of inclination and the height of water raised in a capillary tube showed remarkable changes, and it is considered to be due to sol-gel transformation which can be found in most organic gels and in some inorganic gels, such as thorium arsenate, V_2O_5, mercurisulpho-salicylic acid. The time of setting is generally decreased as the temperature is raised. At low temperatures sericin micellæ can form larger molecular aggeregates and their hydration is increased.

(7) **Softening Point of the Sericin Gel.** With respect to sol-gel reversibility, it must be remarked that the temperature of initial gelatinization and that of melting are never quite the same. Some examples are given in Table 80.

Table 80.

	Setting-temp.	Melting-temp.
4% Gelatin sol	28°	31°
4% Agar-agar sol	40°	85°

The test tube, containing a stiff sericin gel and having a connecting narrow glass tube through the stopper, was inverted ver-

tically in water and then it was heated, the temperature being raised at the rate of 0.5° per minute. The temperature at which the gel is softened and falls down is called the softening point of the gel. The results are given in Table 81.

Table 81.

Good "kaijo"		Mid. "kaijo"		Bad "kaijo"	
Conc. (%)	Soft. p. (C.)	C (%)	S. p. (C.)	C (%)	S. p. (C.)
0.915	89.1	0.84	83.2	0.77	74.1
0.85	85.5	0.72	76.1	0.70	70.0
0.78	83.0	0.615	69.0	0.62	64.5
0.60	75.0	0.54	65.5	0.51	59.0
0.40	60.1	—	—	—	—

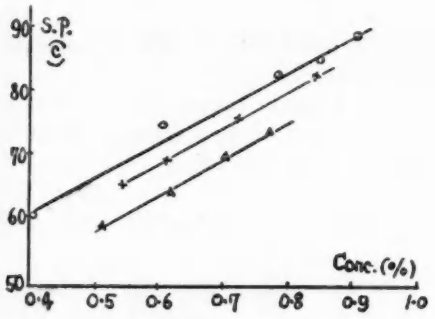


Fig. 37.

As shown in Fig. 37, the softening point of the gel was proportional to the concentration of the gel in such low concentrations.

The softening temperature varied with different "kaijo" of cocoons. The sericin gel obtained from cocoons having good "kaijo" had a higher softening point than that obtained from cocoons having bad "kaijo".

(8) **Reversible Sol-gel Transformation.** On cooling the sericin solution, the sol-form sets to a gel-form and the latter was reconverted into the sol-form on warming.

(a) **Effect of Redissolution.** The sericin gel became reversible to the sol on warming above 60°C. Such a re-dissolved sol sets again to a gel on cooling after a considerable time.

(b) **Effect of Shaking of the Gel.** When the sericin gel was shaken strongly, it transformed imperfectly into a sol which was reconverted into a gel after a long time. That was caused by a thixotropic property of the sericin gel.

(9) **Effect of the Other Substances on Gelatinization.** In general, the rate of gelatinization is accelerated by the addition of a small amount of acids or salts, and retarded by the addition of bases (Table 82). The action of acids and alkalis is the most important factor.

Table 82.

	Gelatinatization	
	accelerated by	retarded by
Acids	HCl, H_2SO_4, CH_3CO_2H, Tartaric acid, Malic acid. Citric acid, Succinic acid. Phthalic acid, etc.	Carbonic acid. Oxalic acid, Glycocoll,
Bases	—	NaOH, KOH, NH_4OH
Salts	$(NH_4)_2CO_3$, Na salts	—
Organic Matters	Glycerin, Mannite, Glucose, Cane sugar, etc.	Alcohols (in very low conc.)

From the obtained results it can be noticed that the sodium salts accelerate gelatinization in accordance with Hofmeister's lyotropic series in low concentration: $I > NO_3 >$ tatrate $> Cl >$ acetate $> PO_4 > SO_4 >$ oxalate. The salts which lead to swelling and hydration of the sericin micellæ, affected the rate of gelatinization acceleratively.

From stabilizing electrolytes, the ions carrying the same charge are adsorbed. By increasing the concentration of such electrolytes, the time of setting of the gel increases, and agglomeration tendency decreases.

Sec. XVI. Freezing of the Sericin Solution.

On freezing a sericin solution, sericin precipitated in form of fibers which were only incompletely soluble on thawing. In the case of a certain protein, the dispersed phase, protein particles, changes its colloidal porperty on freezing and can not be converted again into colloidal sol state by melting. The sericin solution was frozen by cooling in the freezing mixture at $-6°C$. for two hours and then left to stand at room temperature overnight. The two components of sericin behaved differently on thawing: the fibrous precipitate which consisted probably of sericin A did not re-dissolve while the other did. This difference may be employed for the separation of sericin A and sericin B in low concentration. The proportion of these two components of sericin separated by freezing are shown in Table 83.

From Table 83 it can be seen that the proportion between irreversible and reversible sericins varies remarkably with " kaijo " of cocoons and that these results are nearly coincident with those obtained by the precipitation with ammonium sulphate. The amounts of irreversible sericin, sericin A,

Table 83.

"Kaijo"	Conc. of sericin (%)	Quantity of solution taken (g.)	Irreversible sericin		Reversible sericin	
			(g.)	(%)	(g.)	(%)
Good	0.958	9.883	0.075	78.12	0.021	21.87
	0.710	9.912	0.057	79.16	0.015	20.83
	0.500	9.967	0.037	75.51	0.012	24.49
Middle	1.10	9.984	0.066	58.92	0.046	41.07
	0.750	9.932	0.042	56.00	0.033	44.00
	0.605	9.950	0.032	53.33	0.028	46.66
	0.483	9.879	0.025	51.02	0.024	48.97
Bad	1.076	9.982	0.046	42.59	0.062	57.40
	0.880	9.968	0.036	40.90	0.052	59.09
	0.590	9.985	0.023	38.98	0.035	59.32

increases with increasing concentration of sericin, but in high concentrations it tends to coagulate together with a small quantity of reversible sericin.

Table 84.

Conc. of sericin (%)	Content of N (%)	
	Irrev.	Rev.
0.20	16.40	16.05
0.36	16.35	15.95
0.60	16.30	15.55
0.74	16.26	15.40

The isoelectric point of irreversible sericin in 0.1 N NaOH was nearly at *p*H 3.89.

The nitrogen contents of irreversible and reversible sericins from cocoons of good "kaijo" are shown in Table 84.

It is noticed that the nitrogen contents of irreversible and reversible sericins obtained from the dilute solution are approximately equal to those of sericin A (16.36%) and sericin B (16.11%) respectively. At high concentration separation of the two components is incomplete as already described, and at the same time the decomposition of sericin micellæ may probably occur on freezing. T. Tadokoro found that the nitrogen content of frozen orizenin was less than that of the original substance.

(1) **The Frozen Sericin and Bound Water.** The coagulated irreversible sericin contains a small amount of bound and capillary water. The sericin was separated from the liquid by filtration and, after adhering water was removed with dry filter paper, it was dried in a steam bath. The results given in Table 85 were obtained for good "kaijo".

If the percentage of the water content be denoted by P, and that of the irreversible sericin by S, then P is a linear function of S:

$$P = bS - a,$$

where a and b are constants. Constant a depends on the "kaijo" of cocoons, and the better the "kaijo," the greater its magnitude. Constant b is universal for sericin and about 0.24.

Table 85.

Conc. (%)	Water content (g.)	Water content (%)	Irreversible sericin (%)
0.958	0.650	6.64	78.12
0.71	0.607	6.17	79.16
0.50	0.510	5.14	75.51

(2) Freezing Point Depression of the Sericin Solution. (a) **Non-dialysed Sericin Solution.** Freezing point depression of sericin solutions obtained for good "kaijo" by the usual physico-chemical method are shown in Table 86. P denotes the osmotic pressure in atmospheres calculated from the following formula:

$$P = 1.25\Delta \text{ (at } 15°\text{C.)},$$

where Δ is the freezing point depression of the sericin solution. To a sericin solution containing exactly 10 grams of water, 0.01 mol of sucrose was added, which, if all of the water were free to dissolve sucrose, should form a molar solution. The freezing point depresson (Δ_a in Table 86) of the sericin-sucrose solution was measured, and the depression in the freezing point due to the added sucrose was thus determined. The molecular constant for the depression of the freezing point was taken as 2.10° instead of the usual value 1.86°, inasmuch as sucrose forms a hexahydrate in solution. If less than 10 grams of water is free to dissolve sucrose, the depression of the freezing point due to the addition of the sucrose will be greater than expected theoretically.

Table 86.

Conc. (%)	Δ (C.)	P (atm.)	Δ_a	Bound water (%)
0.08	0.001	0.00125	2.188	3.55
0.23	0.005	0.00625	2.210	4.25
0.36	0.008	0.0100	2.229	4.90
0.45	0.010	0.0125	2.245	5.39
0.59	0.017	0.0212	2.265	5.87
0.67	0.022	0.0275	2.280	6.24
0.75	0.025	0.0312	2.295	6.68
0.85	0.033	0.0412	2.305	6.75
0.92	0.038	0.0475	2.315	6.93
1.06	0.052	0.0650	—	—

Accordingly, if $\Delta_a - \Delta$ is greater than 2.10°, a direct proof is obtained that 10 grams of water was not all free to dissolve sucrose, and the value of the excessive depression is directly related to the amount of bound water. Thus one mol of sucrose dissolved in 1000 grams of water combines with 6 mols of water, and we have, theoretically, one mol of sucrose hexahydrate dissolved in $1000-(18\times 6)$ or 892 grams of water, which gives a depression of 2.1°. Therefore, the percentage of bound water equals,

$$\frac{\Delta_a-(\Delta+2.10)}{\Delta_a-\Delta}\times 89.2.$$

The freezing point depression of the sericin solution (Δ) is approximately proportional to the concentration when the latter is small, but it increases much more rapidly than concentration when high. This may be chiefly due to the increase of electrolytes and the decrease of adsorption of sericin micellæ.

The bound water of sericin calculated from the above formula varied with the concentration of sericin and also with the *p*H of the solution.

At the same concentration, the freezing point depression of the sericin solution obtained from cocoons having bad "kaijo" is greater than that obtained from cocoons having good "kaijo." This was coincident with the experimental results of electrical conductivity.

Table 87.

Conc. (%)	Δ (C.)	P (atm.)	Δ	Bound water (%)
0.12	0.004	0.0050	2.205	4.09
0.20	0.006	0.0075	2.222	4.67
0.22	0.007	0.00875	2.225	4.74
0.27	0.009	0.01125	2.245	5.42
0.40	0.015	0.01875	2.275	6.31
0.45	0.018	0.02250	2.315	7.11
0.67	0.033	0.04125	2.425	10.89
0.80	0.046	0.0575	2.495	12.71

(b) **Dialysed Sericin Solution.** The results obtained for the sericin solution dialysed for two days are given in Table 87, For the solution containing less than 0.3 per cent. sericin the osmotic pressure was nearly proportional to the concentration of sericin. Table 88 shows the molecular weights of sericin calculated from Morse's equation :

$$M=\frac{C}{P}\times RT,$$

Table 88.

	Sericin (g./100c.c.)(C)	$\frac{C}{P}$	Mol. weight (M)
Nondialysed sericin	0.08	64.0	15050.24
	0.23–0.45	36.2	8935.80
Dialysed sericin	0.20	26.7	5855.0

where M is the molecular weight of dry sericin, P osmotic pressure in cm. of water of density 1, C concentration of the dry protein in g. per 100 c.c. of the solvent, R the gas constant, and T absolute temperature.

The molecular weight of sericin is really much greater than these values and it would probably be in the order of ten thousand.

Sec. XVII. Some Properties of Sericin Gel.

(1) **Precipitation of Sericin in an Electric Field.** When two platinum electrodes a few centimeters apart were dipped in sericin gel and an electrical field was established in it by connecting the electrodes with the terminals of a direct current, sericin began to coagulate in a ring form around the anode after a few minutes, and gradully larger similar zones were produced outside the first one as shown in Fig. 38. In some cases sericin coagulated in fibrous form near the middle between the two electrodes.

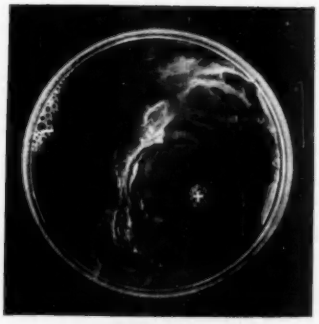


Fig. 38.

When a drop of congo red solution was added to the sericin solution before gelatinization and an electric current was passed through the gel, it turned red near the cathode and blue near the anode,

The flocculation of sericin preceded naturally the syneresis of gel zones and the flocculated sericin consisted probably of sericin A.

When small amounts of salts of alkaline earth and earth metals such as $MgCl_2$, $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$, or salts of heavy metals such as $NiSO_4$, $FeSO_4$, $SnCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, were added to sericin gel, the rythmical rings were produced around the cathode on passing an electric current through the gel. The formation of such rings may be due to the coagulation of sericin caused by the action of the cations of these salts.

Salts of alkali metals such as NaCl, KCl, NH_4Cl, sodium acetate, $KMnO_4$, ammonium molybdate, and organic matters such as urea, glucose, resorcinol, allantoin, have no effect on the formation of rings around the anode. Considering from these facts, it is probable that salts of magnesium, aluminium, and heavy metals are contained in neither the sericin gel nor the sol.

(2) **Liesegang's Phenomena in the Sericin Gel.** Under suitable circumstances, a precipitate formed by diffusion of reacting solutions into a gel may be deposited in a number of rythmical bands or layers such phenomena were first observed by Liesegang in 1896.

Liesegang's phenomena in the sericin gel were first noticed by S. Bito and M. Oku[52] in 1929 and they investigated the rhythmical precipitation of silver chromate, magnesium hydroxide, and lead iodide.

I also studied the same problem and obtained some rhythmical precipitates. The sericin sol containing minute amount of potassium dichromate and sodium citrate was gelatinized in three hours at room temperature and a drop of a 10 per cent. silver nitrate solution was allowed to diffuse into the gel overnight. Silver chromate precipitated in a series of concentric rings. By the addition of one drop of silver nitrate solution in sericin gel, the rhythmical rings were produced in the presence of the following substances:

Inogranic substances such as $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $AlCl_3$, $FeSO_4$, MgO, borax, ammonium molybdate, etc.;

Organic substances such as phthalic acid, glycine, pyrogallol, diphenylamine, sodium salicylate, ammonium oxalate, etc.

(3) **Diffusion in the Sericin Gel.** A test tube was filled one-third with a sericin sol. After the sol solidified to a jelly the solution (5 c.c.) to be investigated was poured upon it, and the test tube was placed in a thermostat. After a day, the supernatant fluid was decanted from the jelly. The jelly was examined on the progress of diffusion by means of a cathetometer after 6 hours and 30 hours (Table 89 and 90). In order to compare with the diffusion in other jellies, I also determined the diffusion in gelatin and agar jelly of the same concentration. In the same concentration, diffusion of dyestuffs in the sericin gel was slower than in agar or gelatin gel. Moreover, the order of velocities of diffusion was not quite the same in agar or gelatin as in sericin: Bismarck brown < malachite green < methyl violet < quinoline yellow < rhodamine G. < congo red < eosine, in agar or gelatin.

(52) S. Bito and M. Oku, loc. cit.

Table 89.

Diffusion of inorganic salt solutions into sericin gel. (cm./day)
(Conc. of salt solutions, 1 N; temperature, 10.0°C.)

Salt \ Sericin	0.45%	0.58%	0.67%	0.72%	0.84%	0.96%
$K_2Cr_2O_7$	0.35	0.33	0.32	0.33	0.21	0.20
$KMnO_4$	0.72	0.72	0.65	0.62	0.50	0.34
$CuSO_4$	0.85	0.85	0.83	0.83	0.73	0.45
K_2CrO_4	1.00	1.02	0.97	0.95	0.95	0.65
$Cu(CH_3CO_2)_2$	1.19	1.12	1.09	1.04	1.00	0.85

Table 90.

Diffusion of dyestuff solutions into sericin gel. (cm./day)
(Conc. of dyestuff solutions, 0.1%; temperature, 10°C.)

	Dyestuff \ Sericin	0.56%	0.58%	0.66%	0.69%	0.80%
I	Bismarck brown	0.10	0.10	0.0	0.0	0.0
	Methyl violet	0.20	0.20	0.15	0.10	0.08
	Malachite green	0.25	0.25	0.25	0.23	0.13
	Quinoline yellow	0.30	0.30	0.30	0.28	0.22
II	Congo red	0.45	0.40	0.30	0.30	0.28
	Rhodamine G.	0.60	0.45	0.35	0.33	0.30
	Eosine	0.65	0.60	0.40	0.38	0.35

(To be continued.)